Die Empfindlichkeit der Kunstfasern gegen Wasser

Ein Beitrag zu ihrer Erkenntnis

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Werner Lüdke

aus Stettin

Marburg 1928

Weida i. Thür. :: Thomas & Hubert, Spezialdruckerei für Dissertationen :: 1928

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 7. Dezember 1927.

Berichterstatter: Prof. Dr. A. Thiel.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Dezember 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Einleitung 5

B. Versuche zur Erhöhung der Naßfestigkeit 6

1. Geschichtliches 6
   a) Stoffe und Spinnlösungen 7
   b) Fällbäder 8
   c) Nachbehandlung 9
2. Methodik 10
   a) Versuche auf physikalischer Grundlage 10
   b) Versuche auf chemischer Grundlage 15
3. Experimenteller Teil 16
   a) Material und Vorbehandlung 16
   b) Versuche auf physikalischer Grundlage 19
   c) Versuche auf chemischer Grundlage 24
      α) Versuche mit Celluloseäthern 29
      β) Versuche über die Bildung von Celluloseacetalen 32

C. Über die Zerreißfestigkeit von Kunstfasern in flüssigen Medien 35

1. Methodik 35
2. Durchführung 36
   a) Material und Hilfsmittel 36
   b) Versuche mit Zehlendorf-Seide 40
   c) Versuche mit Seide der Vereinigten Glanzstoffabriken Elberfeld 43
   d) Versuche mit Cellophan 46
   e) Dickenmessungen 58

D. Auswertung der Versuchsergebnisse 59

E. Zusammenfassung 66

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556026_0093

A. Einleitung.

Der Verwendbarkeit von Kunstfasern aus Cellulosehydrat im Textilgewerbe ist durch ihre verhältnismäßig geringe Naßfestigkeit eine Grenze gezogen. Während es gelungen ist, die Festigkeit von Kunstfasern in trockenem Zustande derjenigen der natürlichen Faserstoffe in ausreichender Weise anzugleichen, so haben doch bisher alle Bemühungen, eine Abnahme der Trockenfestigkeit beim Benetzen mit Wasser zu verhindern, keine befriedigenden Erfolge erzielt. Bei älteren Produkten beträgt die Festigkeit in nassem Zustande nur ungefähr 10—30 % der Trockenfestigkeit, der Festigkeitsverlust durch Anfeuchten also etwa 70—90 %[1]. Bei neueren Viskoseseiden beläuft sich der Festigkeitsverlust immer noch auf ca. 50—60 %[2]. Zum Vergleich mögen folgende Zahlen dienen (berechnet auf kg/mm²):

	trocken:	naß:
Französische Rohseide	50,4	40,9
Chardonnetseide	14,7	1,7
Viskoseseide (ältere)	11,4	3,5[3]
Viskoseseide (neuere)	9,4 (70 % relative Feuchtigkeit)	5,0[2]

Die starke Abnahme der Festigkeit beim Benetzen mit Wasser bedingt besondere Vorsichtsmaßregeln und Apparate bei der Fabrikation, beim Färben und bei der Weiterverarbeitung der Kunstfasern und verteuert daher das Enderzeugnis durch Mehraufwand an Arbeit und Kosten und durch Abfall, der

[1] Hottenroth, Die Kunstseide, Leipzig 1926, 414.
[2] Karger, Dissertation Berlin, 1922.
[3] Strehlenert, Chem. Ztg. 1901, zitiert Hottenroth.

dennoch unvermeidlich dabei entsteht. Eine besondere Beeinträchtigung bildet der Umstand, daß verschiedene wichtige Verwendungsgebiete, bei denen es auf hohe Naßfestigkeit ankommt, derartigen Kunstfasern verschlossen bleiben. Hieraus geht hervor, wie wichtig systematische Untersuchungen sind, welche das Studium dieser Erscheinung zum Gegenstand haben.

In der vorliegenden Arbeit werden erstens Versuche beschrieben, welche die Erhöhung der Naßfestigkeit betreffen. Zweitens wird über Untersuchungen über die Wirkung organischer Flüssigkeiten auf die Zerreißfestigkeiten von Kunstfasern berichtet, die aus systematischen Gründen vorgenommen wurden. Dabei ergeben sich wichtige Aufschlüsse über das Wesen der Naßfestigkeit.

B. Versuche zur Erhöhung der Naßfestigkeit.

1. Geschichtliches.

Eine Kunstfaser ist nur dann brauchbar, wenn ihre mechanischen Eigenschaften, d. h. ihre Festigkeit und Dehnbarkeit, gewissen Mindestanforderungen entsprechen und wenn sie auch Beständigkeit gegenüber chemischen Eingriffen aufweist, denen sie z. B. beim Bleichen, Waschen und Färben ausgesetzt ist. Von jeher mußten deshalb die Bemühungen darauf gerichtet sein, einen möglichst widerstandsfähigen Faden zu erzielen, und das Problem, die Naßfestigkeit der Kunstseide zu steigern, ist denn auch so alt wie die Kunstseidenindustrie. Im Laufe der Zeit wurden zur Erreichung dieses Zieles zahlreiche Versuche gemacht und Maßnahmen getroffen, welche rein empirisch gefunden sind und keine wissenschaftlichen Grundlagen hatten.

Es ist nicht möglich, an dieser Stelle alle diese Versuche, soweit sie überhaupt in der Literatur — hauptsächlich in der Patentliteratur — beschrieben sind, einzeln aufzuführen oder gar ausführlich darüber zu referieren. Im Hinblick auf die

vorliegenden Untersuchungen können nur die Methoden, die dabei bereits Anwendung gefunden haben, von Interesse sein, insofern als sie Anhaltspunkte für eine zweckmäßige Planung der Versuche bieten. Auch muß abgesehen werden von jenen Maßnahmen, die lediglich eine Vervollkommnung der technischen Seite des Spinnvorganges und der Vorbereitung der Spinnlösungen bedeuten, obwohl eigentlich hierauf die bisher erzielten Erfolge in der Verbesserung der Eigenschaften der Kunstfasern beruhen. Für die Grundlagen dieser Untersuchung sind sie ohne Belang.

a) Stoffe und Spinnlösungen.

Bei einer derartigen Betrachtung, die freilich nur schematisch sein kann, zeichnen sich jene Bestrebungen ab, die die Verwendung verschiedener Substanzen zum Aufbau der Faser bezwecken. Dazu sind sehr viele Materialien herangezogen worden: Stoffe tierischen Ursprunges, Eiweißkörper, Pflanzenschleime. Zu nennen sind die Bemühungen, den Spinnsaft der Seidenraupen und anderer Insekten zu verwerten[1], die Verspinnung von Gelatine[2] und die des Chitins. Die Verbindungen der Cellulose fanden fast in dem Maße, in dem sie bekannt wurden, Anwendung zur Herstellung von Kunstfasern. Von Bedeutung wurden ihre Salpetersäureester, die Essigester, das Xanthogenat, die Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. Diese Entwicklung ist noch nicht abgeschlossen, wie neuere Patente, welche sich auf die Verspinnung von Celluloseäthern[3] beziehen, zeigen. Vorgreifend sei bemerkt, daß in Fortsetzung dieser Arbeit Versuche angestellt werden sollen, welche die Herstellung von Celluloseacetalen bzw. die Acetalisierung von Fasern betreffen[4].

---

[1] D.R.P. 93795.

[2] D.R.P. 88225.

[3] D.R.P, 322586, 352191, 342097.

[4] Acetale anderer Kohlehydrate sind durch die Arbeiten von E. Fischer längst bekannt.

Hierher gehören auch die Versuche, durch Kombinierung verschiedener der genannten Stoffe bzw. ihrer Lösungen, z. B. durch Mischen von Gelatine und Nitrocellulose, von Acetyl- und Nitrocellulose[1], günstige Eigenschaften des Endproduktes zu erzielen, sowie die Verwendung von Zusätzen zu den Spinnlösungen. Von diesen seien aufgeführt: Terpentinöl, Kopal, Sandarak, Leinöl, Ricinusöl, Glycerin, Kautschuk[2].

b) Fällbäder.

Die Beschaffenheit des Fadens ist von der Zusammensetzung der Fällbäder in starkem Maße abhängig. Die Versuche über die Fällbäder sind daher besonders umfangreich. Bei dieser systematischen Betrachtung kann man sie einteilen in solche, die darauf hinauslaufen, eine Regelung der Koagulationsgeschwindigkeit zu bewirken und in solche, bei denen gewisse Zusätze aus dem Fällbad adsorbiert werden sollen. In praxi haben die letzteren nur die Wirkung, daß sie ein Zusammenkleben der einzelnen Fäden, welche aus benachbarten Spinndüsen kommen, verhindern. Es fanden dabei zahlreiche organische Verbindungen Anwendung, die z. T. auch in organischen Lösungsmitteln gelöst wurden, speziell bei der Viskose- und Kupferseide aber meist anorganische Salze (hauptsächlich Sulfate und Bisulfate) und Säuren. Variiert wurde ihre Konzentration und die Reihenfolge, in der der Faden die Bäder passierte. Bedeutung für die Festigkeitsbeeinflussung haben besonders die Verfahren, welche eine Regelung der Fällungsgeschwindigkeiten gestatten. Ihre gute Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften der Kunstfaser beruht nicht so sehr auf ihrem chemischen Verhalten sondern vielmehr darauf, daß sie ermöglichen, den Faden durch Strecken während der Koagulation mechanisch dichter zu machen.

---

[1] Französisches Patent 567349.

[2] Siehe hierzu Süvern, Die künstliche Seide, Berlin 1921 und 1926.

c) Nachbehandlung.

Die Eigenschaften der Kunstfasern können durch eine mechanische Nachbehandlung verbessert werden, die durch wiederholtes Spannen und Dehnen in nassem Zustande ausgeübt wird. Die Wirkung beruht auf einer Orientierung der Faserbausteine (Kristallite) und auf einer damit einhergehenden Verdichtung des Fadens. Daraus ergibt sich eine größere Widerstandsfähigkeit gegen das Eindringen von Chemikalien und Wasser. Diese Art der Nachbehandlung, welche gewisse Nachteile hat (die gleichmäßige Anfärbbarkeit wird dadurch in Frage gestellt), ist bereits durchgearbeitet und kommt für diese Untersuchungen nicht in Frage.

Neben der physikalischen Nachbehandlung wird die chemische angewandt, welche nicht nur Beschwerung, Regelung des Glanzes, Beeinflussung des Griffes erstrebt, sondern auch eine Festigkeitserhöhung. In dem hier erörterten Zusammenhang interessiert nur die Frage nach ihrem Einfluß auf die Festigkeit der Kunstfaser. Es zeigt sich, daß ein derartiger Einfluß entweder gar nicht oder doch nur in ganz geringem Umfange vorhanden ist, so daß die aufgewendete Arbeit nicht lohnt. Von jenen Verfahren sind zu nennen: die Kautschukimprägnierung und nachfolgende Vulkanisierung[1] und die Sthenosage[2]. Praktische Anwendung finden sie nicht, weil sie zu teuer sind und der Erfolg nicht befriedigend ist.

Man erkennt aus diesem kurzen Überblick, daß der Hebel an allen möglichen Phasen des Herstellungsprozesses angesetzt worden ist: abgesehen von der Vorbereitung der Lösungen und von der Technik des Spinnvorganges, die hier ausgeschlossen blieben, bei der Wahl des Materials der Fasersubstanz, bei den Fällbädern und bei der Nachbehandlung des Produktes. Neue Versuche, die eine Erhöhung der Naßfestigkeit anstreben, können daher nur originell sein in der Art und Weise, wie sie in den Prozeß eingreifen, und in den Prinzipien,

[1] D.R.P. 232605, 235220.
[2] D.R.P. 197965.

nach denen die chemischen Agentien, die dazu Anwendung finden, ausgewählt werden. Im ganzen lehrt die Betrachtung, daß die Phasen „Fällbäder“ und „mechanische Nachbehandlung“ wenig Aussicht zu einem erfolgreichen Eingriff bieten.

2. Methodik.

a) Versuche auf physikalischer Grundlage.

Angesichts der früheren zahlreichen und ergebnislosen Versuche zur Erhöhung der Naßfestigkeit ist die Wahl der Methodik, welche neuen Versuchen zugrunde gelegt wird, von ganz besonderer Bedeutung. Da unsere Kenntnisse von den Vorgängen in der Faser und von dem Wesen der Festigkeit sehr unzulänglich sind, haben neue Versuche überhaupt nur dann einen Sinn, wenn sie sich auf bestimmten Arbeitshypothesen aufbauen und von der Empirie ablassen. Beim Mißlingen gehen sie dann nicht verloren, sondern sie bilden Kriterien für die Richtigkeit oder Unrichtigkeit ihrer Voraussetzungen. Sie gewinnen dann also einen wissenschaftlichen Wert, indem sie zur Erweiterung unserer Kenntnisse von den Faserstoffen beitragen, sie schaffen ferner die Grundlagen für andere Versuche, die weiter dringen können.

Von den verschiedenen Phasen des Herstellungsprozesses der Kunstfaser eignet sich die der Nachbehandlung am besten für derartige Untersuchungen, weil hier die Verhältnisse am übersichtlichsten sind und der physikalische und chemische Aufbau nicht mehr wie in den vorhergehenden Phasen Änderungen ausgesetzt ist. Zudem wäre eine wirksame Nachbehandlung technisch von größerem Interesse, weil sie von der sonstigen Herstellung losgelöst werden könnte und keine Umstellung in der eigentlichen Fabrikation erfordern würde.

Um die Versuchsbedingungen so einfach wie nur möglich zu gestalten, beschränken sich diese Untersuchungen auf Cellulosehydrate (denaturierte Cellulose)[1], wie sie etwa aus

[1] Siehe K. Heß, W. Weltzien, E. Meßmer, Liebigs Annalen **435**, 1 (1924).

Cellulosexanthogenat gewonnen werden und in der Viskoseseide vorliegen. Die Verhältnisse sind hier in jedem Falle klarer als bei anderen Celluloseverbindungen, wie den Acetaten und Nitraten, deswegen, weil das Hydrat gegenüber chemischen Eingriffen weit beständiger ist. Dadurch werden Komplikationen, die bei Acetaten und Nitraten durch chemische Veränderung oder auch nur durch Adsorption (Weichmachungsmittel) leicht auftreten können, ausgeschaltet, und die Deutung der Versuchsergebnisse wird leichter und sicherer. Abgesehen davon sind die Versuche an Cellulosehydrat von besonderem Interesse, weil die Kunstseide aus Viskose zur Zeit noch in den größten Mengen hergestellt wird, und weil deswegen eine Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften am meisten gewünscht werden muß.

Der erste Teil der Untersuchung betrifft die Frage, ob es möglich ist, durch Einlagerung von organischen Stoffen einen Einfluß auf das mechanische Verhalten der Kunstfasern auszuüben. Es ist ziemlich sicher, daß die voneinander abweichenden mechanischen Eigenschaften der natürlichen Fasern verschiedener Art, verschiedenen Alters usw. nicht so sehr auf Verschiedenheiten im Aufbau beruhen — denn sie bestehen alle chemisch aus Cellulose und sie sind alle mikrokristallin — sondern zu einem beträchtlichen Teil auf ihrem wechselnden Gehalt an Begleitstoffen, die als Inkrusten oder Kittsubstanzen bezeichnet werden. Das Wort „Kittsubstanzen“ bringt zum Ausdruck, welche Funktion man diesen Stoffen vielfach zuschreibt, nämlich, daß sie als Bindemittel zwischen den Kristalliten wirken. Demgegenüber ist die rohe Kunstfaser chemisch ziemlich einheitlich und nur mit geringen Mengen hauptsächlich anorganischer Verunreinigungen behaftet. Deswegen kann man annehmen, daß dieser Mangel an Kittsubstanz die Ursache für die geringe Naßfestigkeit der Kunstfasern ist, und daß sonst in die Faser eingebrachte Stoffe möglicherweise wegen ungünstiger Versuchsbedingungen nicht als Kittsubstanzen zur Wirkung gelangten.

Das Problem wurde von zwei Seiten in Angriff genommen: erstens wurde der Einfluß, den organische Flüssigkeiten auf

die Festigkeit haben, genauer untersucht. Diese Methode bietet den Vorteil, daß die Versuchsbedingungen besser definiert sind, als bei Einlagerung fester Stoffe. Über die Ergebnisse wird ausführlich im zweiten Teil dieser Arbeit berichtet. Hier ist von Interesse, daß für Cellulosehydrate eine Abhängigkeit der Festigkeitsänderungen von bestimmten chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten jedenfalls nicht nachzuweisen ist, und daß vielmehr physikalische Momente eine Rolle spielen. Am auffälligsten ist die starke Abhängigkeit vom Wassergehalt. Beispielsweise differieren die Festigkeitsänderungen, hervorgerufen durch Äther, mit Natriumsulfat getrocknet, und Äther, mit metallischem Natrium getrocknet, um ca. 40 %.

Nun enthalten die Faserstoffe, insbesondere auch die Kunstfasern aus Cellulosehydrat, wechselnde Mengen von Wasser, die verhältnismäßig beträchtlich sind und leicht 10 bis 15 Gewichtsprozent ausmachen. Dieses Wasser sitzt vermutlich zwischen den Bausteinen der Faser, den Kristalliten[1], aus denen wir uns die Faser aufgebaut denken. Man kann sich vorstellen, daß es etwa an den Oberflächen der Kristallite dünne Häutchen bildet, die aus einer oder aus mehreren Molekellagen bestehen, und daß diese Wasserhäutchen, welche sehr stark festgehalten werden, die Anlagerung anderer Stoffe an die Kristallite und ihre Umhüllung mit denselben verhindern, so daß diese eine Funktion als Kittsubstanz nicht auszuüben vermögen. Daraus folgt, worauf es bei der Einlagerung fester Stoffe in das Fasergefüge, die an zweiter Stelle vorgenommen wurde, ankommen mußte: nämlich nicht so sehr auf deren chemische Eigenschaften als vielmehr auf absolute Trockenheit bei ihrer Einbringung in die Faser. Dieser Gesichtspunkt wurde bei allen früheren Untersuchungen nicht berücksichtigt. Dabei waren Substanzen zu wählen, welche unlöslich in Wasser sind, so daß sie nach Umhüllung der Kristalle nicht wieder losgelöst werden können.

[1] Mark und Katz, Phys. Zeitsch. **25**, 321, 665 (1924); Zeitschr. f. phys. Chem. **115**, 385—404 (1925); Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 105 (1925).

Die gewöhnlichen Trockenverfahren, z. B. Arbeiten im trockenen Luftstrom oder Erhitzen im Vakuum und über Phosphorpentoxyd, können nicht zum Ziele führen, weil Cellulosehydrat, ähnlich wie Glas, das Adsorptionswasser sehr fest hält. Es kommen daher nur andere Trockenverfahren in Betracht, z. B. das von Schwalbe[1] angewandte der Destillation von Cellulose mit Toluol. Im Prinzip finden wir diese Methode wieder als technisches Verfahren, z. B. im Patent 322586 der Farbenfabriken Bayer für die Trocknung von Alkalicellulose, die auf Celluloseäther weiter verarbeitet werden soll. Hier wird es ausgeübt durch Destillation mit Benzin, Petroleum oder dergleichen. Die Trocknung, die auf diese Weise erreicht werden kann, ist ziemlich weitgehend, aber sie ist nicht absolut, weil die Flüssigkeiten noch Wasser enthalten. Es fanden deshalb organische Flüssigkeiten Verwendung, die durch Zusatz metallischen Natriums weiter getrocknet waren, und zwar vorzugsweise Äther, in einigen Fällen Benzol. Die Wirkungsweise des Verfahrens kann man sich etwa so vorstellen, daß nach der Verdrängung der Gase aus den Kapillaren das Adsorptionswasser im Äther aufgelöst wird, und daß an Stelle der Wasserhäutchen allmählich Häute aus Äther treten, ein Vorgang, dessen Ablauf durch Anwendung von Druck und Wärme noch unterstützt werden kann. Der Äther wird durch das anwesende Natrium fortdauernd nachgetrocknet. Von allen Trockenverfahren ermöglicht jedenfalls das gewählte am sichersten, den überhaupt erreichbaren Grad von Trockenheit ohne Schädigung der Faser zu erzielen.

Die mittels dieser Methode getrockneten Fasern wurden mit folgenden Substanzen behandelt:

1. Wachse:	Cera arborea, Cera alba, Cera japonica, Carnaubawachs.
2. Trocknende Öle:	Leinölfirniß, Terpentinöl, Leinöl, Japanisches Holzöl.
3. Andere Substanzen:	Cholesterin, Paraffin, Primäres Phenollignin.

[1] Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 2167 (1907).

Von den Wachsen war eine besonders günstige Wirkung zu erwarten, weil früher gefunden wurde[1], daß mit Petroläther extrahierte Baumwolle von NaJ-Lösung und von anderen Salzen, wie Erdalkalijodiden und -Bromiden, Rhodaniden, nach einigen Minuten beim Sieden vollständig gelöst wurde, während nicht extrahierte Rohbaumwolle selbst nach 24stündigem Erhitzen nicht zur Lösung kam. Diese Erscheinung kann darauf zurückgeführt werden, daß durch die Extraktion Wachse und Fette aus der Faser herausgelöst wurden. Es war also anzunehmen, daß umgekehrt durch Hinzufügen von Wachsen ein Schutz gegen chemische Angriffe und Wasser geboten würde. Über die Durchführung der Versuche und über ihre Ergebnisse wird weiter unten berichtet.

Die Versuche über diesen für die Frage nach der Möglichkeit der Erhöhung der Naßfestigkeit von Kunstfasern aus Cellulosehydrat in der Nachbehandlung bedeutsamen Gegenstand wurden vervollständigt durch Versuche, die im Anschluß an die Untersuchung über die Wirkung der organischen Flüssigkeiten ausgeführt wurden. Im Zusammenhang hiermit ergab sich die Notwendigkeit, Versuche vorzunehmen, bei denen zu prüfen war, welchen Einfluß die Oberfächenspannung der eingebrachten Substanz auf die Festigkeit der Faser auszuüben imstande ist. Es bestand Veranlassung, anzunehmen, daß, je kleiner die Oberflächenspannung des Mediums zwischen den Kristalliten sei, desto größer die Festigkeit des Fadens werden müsse. Als Medien zur Einlagerung zwischen die Kristallite kamen erstens feste Stoffe mit kleiner Oberflächenspannung in Betracht; zweitens ist dasselbe Ziel zu erreichen durch kapillaraktive Substanzen, welche, wenn sie sich in Wasser auflösen, dessen Oberflächenspannung vermindern. Es wurden gewählt: Naphtalin, Campher, Phenol, Benzophenon, Saponin und Iso-Valeriansäure.

Man kann darüber in Zweifel sein, ob alle diese Substanzen, welche z. T. eine ziemlich große Molekel besitzen, in die Kapillaren der Faser hineinzudiffundieren vermögen. Beobachtungen

[1] *R. O. Herzog und F. Beck, Hoppe-Seylers Zeitschr. f physiolog. Chem. **111**, 200 (1920).

im Ultramikroskop, bei denen z. B. Saponin (in Wasser), Terpentinöl und Leinöl einen schwachen Effekt zeigten, welcher wohl durch Staubteilchen hervorgerufen wurde, sagen nichts darüber aus. Dafür, daß z. B. primäres Phenollignin von der Faser aufgenommen wurde, spricht die erhebliche Festigkeitsänderung, die durch die Phenolschmelze allein nicht zu erzielen war. Aber auch in dem Falle, daß nicht alle Stoffe die Faser völlig durchdringen und daß sie etwa von den oberen Schichten aufgefangen werden, läßt sich doch eine gewisse Schutzwirkung gegen das Eindringen von Wasser erwarten, ganz besonders bei den trocknenden Ölen, die es ermöglichen, einen dichten und zusammenhängenden Schlauch aus dem Erhärtungsprodukt um die Faser zu legen. Für das Einsetzen einer Schutzwirkung auch der Wachse spricht die mitgeteilte Beobachtung bei der Baumwollextraktion mit Petroläther.

b) Versuche auf chemischer Grundlage.

An diesen ersten Abschnitt der Untersuchungen, welcher die physikalische Wirkungsweise der Kittsubstanz zum Gegenstande hat, schließt sich ein zweiter, in dem die chemische Seite des Problems in Angriff genommen wurde. In der Hauptsache diente auch hier das fertige Kunstprodukt als Objekt, welches man der Einwirkung verschiedener Agentien aussetzte. In einigen Fällen wurden zu der spinnfertigen Viskoselösung Zusätze gemacht und daraus hergestellte Filmstreifen weiter untersucht. Der Zweck war, festzustellen, welche Veränderungen in den mechanischen Eigenschaften des Materials durch diese Behandlungen in Erscheinung treten, um daraus die Grundlage für systematische Versuche zur Naßfestigkeitserhöhung durch eine chemische Nachbehandlung zu finden.

Die folgenden Substanzen kamen zur Einwirkung: Terpentinöl, japanisches Holzöl, Ricinusöl, Aceton, Benzophenon, Acetophenon, Formamid, Thioharnstoff, Glycocoll, m-Amidobenzoesäure, Monochlorbenzol, Anilin, Carvacrol, Menthol,

Terpineol, Campher, Cholesterin, Furfurol, Formaldehyd, Metaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd.

Nach verschieden langer Einwirkung dieser Stoffe bei höherer Temperatur wurden mit Hilfe des Schopperschen Apparates die Dehnungskurven aufgenommen. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß die Dehnungskurven einen empfindlichen Indikator für den Ablauf irgend einer chemischen Reaktion in der Faser bilden, deren Eintritt mit chemischen Mitteln meist viel schwieriger und umständlicher nachzuweisen ist[1].

In der Faser durch chemische Reaktion fixiert wurden: Benzoesäure aus Benzaldehyd und Furfurolharz aus Furfurol durch Kondensation mit Phenol.

Als Zusätze zu den Viskosespinnlösungen fanden Verwendung: Harnstoff und Nitrocellulose. Ein Versuch zur Erklärung der Auflösung von Nitrocellulose findet sich auf Seite 28/29.

Schließlich wurden Versuche zur Verätherung und Acetalisierung von Fäden aus Cellulosehydrat vorgenommen. Diese sind auf Seite 29/35 beschrieben.

3. Experimenteller Teil.

a) Material und Vorbehandlung.

Als Material diente bei dem größten Teil der Versuche ein roher Viskosekunstseidenzwirn der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, der in der Fabrik in keiner Weise vorbehandelt und der nach dem Walzenspinnverfahren hergestellt worden war. Diese Seide wurde folgendem Reinigungsverfahren unterworfen: Zur Befreiung von wasserlöslichen Verunreinigungen legte man

[1] Dies geht daraus hervor, daß z. B. schon die geringfügigen Änderungen in der Zusammensetzung der Faser, die etwa durch das Bleichen hervorgerufen werden, Festigkeitsänderungen bewirken; ferner daraus, daß bereits durch Belichtung das mechanische Verhalten von Fasern geändert wird (P. Heermann, C. 1925, I, 1, 442, zitiert Melliands Textilberichte 5, 745/49 [1924]).

den Strang eine Woche in destilliertes Wasser, das öfters gewechselt wurde. Darauf wusch man zwei Tage mit Äthylalkohol, welcher durch Tetrachlorkohlenstoff[1] verdrängt wurde, den man gleichfalls zwei Tage auf den Strang einwirken ließ. Hernach wässerte man wiederum etwa eine Woche, ließ an der Luft trocknen und verwahrte den Strang bis zum Gebrauch im Exsikkator über Phosphorpentoxyd.

Ein Teil der Versuche erfolgte an einem aus Viskose nach dem Zentrifugenspinnverfahren hergestellten Kunstseidenzwirn der Spinnstoffabrik Zehlendorf bei Berlin. Auch dieser Zwirn wurde in der Fabrik nicht nachbehandelt. Er wurde einige Tage mit destilliertem Wasser und Alkohol gewaschen und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Reißfestigkeiten wurden mit einem Schopperschen Festigkeitsprüfer gemessen. Die Belastungsgeschwindigkeiten wurden möglichst konstant gehalten. Sie betrugen

bei Zwirnen etwa 150 g/min. Belastungszunahme,
bei Einzelfasern 10—12 g/min. Belastungszunahme.

Für die Messungen unter Wasser diente eine besondere Vorrichtung, die später in dem Bericht über die Untersuchungen mit organischen Flüssigkeiten genauer beschrieben werden wird (Seite 37—40).

Wenn man zuverlässige Reißfestigkeitswerte ermitteln will, muß man aus einer Serie von Einzelbestimmungen das Mittel nehmen, da die Einzelwerte leicht bis zu 20—30% schwanken. Wie festgestellt wurde[2], geben die Dehnungskurven, die man erhält, wenn man Belastungen und zugehörige Dehnungen des Probekörpers in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt, ein weit zuverlässigeres Bild von dem mechanischen Verhalten eines Materials als die Bruchlasten, deren Schwankungen sich durch zufällige Schwächungen und Inhomogenitäten (Knötchen, Blasen, Staubteile) erklären. Es ge-

[1] Es diente dazu ein Präparat von Merck, welches vor Gebrauch mehrmals mit wäßriger Sodalösung geschüttelt war.

[2] Z. B. J. Karger, Dissertation, Berlin 1922.

nügen einige wenige Dehnungskurven zur Charakterisierung. Im Gegensatz zur Aufnahme der Dehnungskurven der Einzelfasern lassen sich die Dehnungskurven von Filmstreifen sehr einfach mit Hilfe des Schopperschen Diagrammschreibers aufzeichnen.

Die Versuche wurden deshalb in ihrem späteren Verlauf mit einem Cellulosehydrat der Firma Kalle & Co., Biebrich, fortgesetzt, das in Bogen von etwa 1 qm Größe unter dem Namen „Cellophan" in den Handel kommt. Für die Technik dieser Untersuchungen bedeutet die Anwendung von Filmstreifen aus Cellophan einen wesentlichen Fortschritt. Das in Bänder von 3 mm in einigen Fällen von 2 mm Breite, etwa 70 mm Länge und 0,05 mm Dicke parallel der Walzrichtung geschnittene Material wurde durch mehrtägiges Waschen mit Aceton und Wasser gereinigt. Bemerkenswert ist, daß es zu den Untersuchungen erst nach mehrwöchigem Liegen im Exsikkator verwendet werden kann, weil die Filmstreifen nach dem Waschen starke Alterungserscheinungen aufweisen.

Die Materialien wurden bei allen Versuchen im Exsikkator über Phosphorpentoxyd vorgetrocknet. Die Nachtrocknung wurde durch Einbringen in Äther oder Benzol in Gegenwart von Natriummetall, welches man etwa zwei Wochen bei Zimmertemperatur einwirken ließ, auf das höchste Maß getrieben. Die Substanzen, die in die Faser eingelagert werden sollten, wurden, sofern sie mit dem Natrium nicht reagierten und sich in Äther oder Benzol lösten, direkt hinzugefügt, z. B. die Wachse[1], Naphtalin, Paraffin. Die anderen wurden möglichst vorgetrocknet in trockenem Äther oder in Benzol gelöst und das zu untersuchende Fasermaterial, welches gleichfalls durch Äther und Na-Behandlung getrocknet war, da hinein übertragen. Die trocknenden Öle wurden mehrere Stunden auf 100° erhitzt, während ein trockener Luftstrom hindurchgeleitet wurde.

[1] Eine weitgehende Veränderung der Wachse ist wenigstens nicht wahrscheinlich, da die Wasserstoffentwicklung nicht beträchtlich war.

b) Versuche auf physikalischer Grundlage.

Die Tabelle I enthält die Resultate, die an Zehlendorfseide bei Behandlung mit Wachsen gewonnen wurden. Die Fäden blieben ca. 2 Wochen unter 5 %igen Lösungen der Wachse in Benzol in Gegenwart von Na stehen. Nach dem Herausnehmen wurden sie im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd vom Benzol befreit. Die Einzelfäden waren besonders beim Carnaubawachs durch abgeschiedenes Wachs miteinander verklebt. Man

Tabelle I.

Zehlendorf-Zwirn, Einspannlänge 22 mm.

Lufttrocken, gereinigt	173 g, 60 % relative Feuchtigkeit.
Unter Wasser	87 g
Einzelfäden:	
An der Luft	10 g, 58 % relative Feuchtigkeit.
Unter Wasser	5 g

Nach Behandlung mit Wachsen, 5 %ige Lösungen in Benzol.

1. Mit cera arborea:	
An der Luft	181 g
Unter Wasser	61 g
2. Cera alba purissima:	
An der Luft	138 g
Unter Wasser	66 g
3. Cera japonica:	
An der Luft	183 g
Unter Wasser	62 g
4. Carnaubawachs:	
An der Luft	184 g
Unter Wasser	72 g
5. Schmelze von Benzophenon mit Zusatz von Carnauba- und Japanwachs ca. 5 %:	
Einzelfäden	
Lufttrocken	6,3 g
Unter Wasser	3,2 g
6. Carnaubawachs:	
Einzelfäden	
Lufttrocken	7,9 g
Unter Wasser	5,1 g

sieht, daß die starke Abnahme der Festigkeit beim Benetzen mit Wasser durch die Anwesenheit der Wachse nicht verhindert wird. Soweit Einzelfäden untersucht wurden, ist im Gegenteil eine Faserschwächung im lufttrockenen Zustande zu beobachten.

Die Änderungen in der Festigkeit, die durch trocknende Öle hervorgerufen und gemessen wurden, gibt die Tabelle II wieder. Dabei ist zu bemerken, daß bei den Zwirnen die Einzelfäden

Tabelle II.

Versuche mit trocknenden Ölen. Zehlendorf-Zwirn.

1. Holländischer Leinölfirnis:
   - Zwirn
     - Nach 48 Stunden an der Luft . . . . . 209 g
     - Unter Wasser . . . . . 75 g
   - Einzelfasern
     - Frisch getränkt . . . . . 11,5 g
     - Nach 48 Stunden . . . . . 10,8 g
     - Unter Wasser . . . . . 4,5 g
2. Terpentinöl:
   - Einzelfasern
     - Frisch getränkt . . . . . 11,5 g
     - Nach 3 Tagen an der Luft . . . . . 13,9 g
     - Unter Wasser . . . . . 7,4 g
3. Leinöl:
   - Einzelfäden
     - Frisch getränkt . . . . . 9,7 g
     - Nach 3 Tagen in Luft . . . . . 11,0 g
     - Unter Wasser . . . . . 6,5 g
4. Tokiol (Präparat aus japanischem Holzöl):
   - A. Zwirn an der Luft
     - a) 4%ige Lösung in Benzol . . . . . 186 g
     - b) 8%ige Lösung mit Na (Zersetzung) . . . . . 193 g
     - c) Unverdünntes, getrocknetes . . . . . 187 g
     - d) Unverdünntes, mit Na (Zersetzung) . . . . . 191 g
   - B. Dieselben Präparate nach 4 Tagen im Exsikkator:
     - Unter Wasser
       - a) . . . . . 83 g
       - b) . . . . . 93 g
       - c) . . . . . 83 g
       - d) . . . . . 82 g.

völlig miteinander verklebt waren. Sie wurden durch leichtes Reiben zwischen Fließpapier gelockert. Insbesondere bei Tokiol wurde eine schnellere Erhärtung angestrebt durch HCl-Dämpfe und durch Erwärmen. Es ergab sich aber in jedem Falle eine größere Faserschwächung, weswegen es sich auch erübrigte, die Versuche zu variieren. Eine Erhöhung der Naßfestigkeit ist lediglich beim Terpentinöl festzustellen. Sie ist aber unbeträchtlich.

Auffällig ist, daß die Fäden nach dem Trocknen des Terpentinöles sehr spröde wurden. Fäden, die etwa 6 Wochen in mit Natriumsulfat getrocknetem französischem Terpentinöl eingelegt waren, wurden zermürbt und zerreiblich.

In Tabelle III sind die Versuchsergebnisse für die anderen Substanzen aufgeführt. Das Paraffin wurde als 5%ige Lösung in Benzol in Gegenwart von Natrium zur Einwirkung gebracht, das Cholesterin als 5%ige Lösung in trockenem Benzol. Das primäre Phenollignin wurde mir freundlichst von Dr. Hillmer[1]

Tabelle III.

1. Cholesterin:	
5% gelöst in trockenem Benzol	
A. An der Luft unter Zug getrocknet	169 g
Unter Wasser	62 g
B. Im Exsikkator ohne Spannung	154 g
Unter Wasser	60 g
2. Primäres Phenollignin:	
ca. 4%ige Schmelze in Phenol	
Lufttrocken	136 g
Unter Wasser	60 g
3. Paraffin:	
ca. 5% in Benzol	
Einzelfäden	
Lufttrocken	11 g
Unter Wasser	4,5 g

[1] Cellulosechemie **VI**, 1925, 169. — Von Körpern, die mit dem Lignin verwandt sind, gelangten ferner die Ligninsulfonsäure zur Einwirkung als eine 8%ige Lösung in Wasser — es ergab sich eine Naßfestigkeit des Zwirnes von 65 g —, sowie das Bleisalz der Ligninsulfonsäure, welches

Tabelle IV.

1. Naphtalin:
   Zwirn
   20 % in Äther . . . . . 172 g
   An der Luft . . . . . 178 g
   Wasser . . . . . 68 g
2. Japanischer Campher, 20 % in Äther:
   A. Zwirn
   Lufttrocken . . . . . 180 g
   Unter Wasser . . . . . 64 g
   B. Einzelfäden
   Lufttrocken . . . . . 11,5 g
   Unter Wasser . . . . . 5,2 g
3. Phenol, 10 % in Äther:
   A. Zwirn
   Lufttrocken . . . . . 174 g
   Unter Wasser . . . . . 71 g
   30 Stunden auf dem Wasserbad geschmolzen, mit Äther gewaschen . . . . . 177 g
   B. Einzelfäden
   Lufttrocken . . . . . 9,8 g
   Unter Wasser . . . . . 4,8 g
4. Benzophenon:
   Einzelfäden
   An der Luft . . . . . 11,1 g
   Unter Wasser . . . . . 5,2 g
5. Zwirn getränkt mit Iso-Valeriansäure:
   An der Luft . . . . . 196 g
   Unter Wasser . . . . . 80 g
   Unter ca. 80 %iger Säure . . . . . 85 g
6. Saponin:
   Mit konzentrierter Saponinlösung in Wasser . . . . . 70 g
   Mit zirka 5 Gewichtsprozent Saponin . . . . . 64 g
   Nach Trocknen an der Luft . . . . . 213 g
   Wieder naß . . . . . 66 g

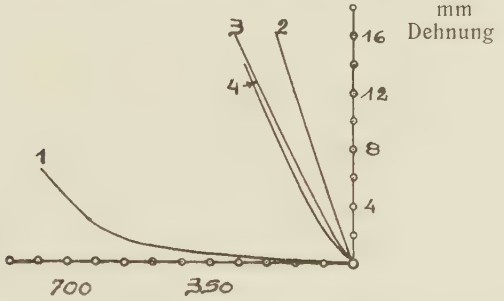
Vergleiche nebenstehende Tafel 1.

in Wasser unlöslich ist. Der Zwirn wurde 40 Stunden lang in eine 8 %ige Lösung von Ligninsulfonsäure eingelegt und darauf mit einer 10 %igen Lösung von Bleiacetat aufgekocht. Nach vierstündigem Stehenlassen trocknete man an der Luft. Die Trockenfestigkeit betrug 184 g, die Naßfestigkeit 64 g.

überlassen. Es war aus Nadelholzmehl gewonnen, ohne Schmelzpunkt. Zur Einwirkung auf den Zwirn gelangte es in Form einer 4%igen Schmelze in Phenol, welche 36 Stunden auf dem Wasserbad belassen wurde. Nach dem Herausnehmen wusch man den Zwirn mit Toluol und trocknete an der Luft. Auch mit Phenollignin ergibt sich eine deutliche Faserschwächung. Derselbe Zwirn, 30 Stunden auf dem Wasserbad mit reinem Phenol geschmolzen, besaß nach dem Auswaschen des Phenols mit Äther und Liegenlassen an der Luft eine Trockenfestigkeit von 177,7 g, war also praktisch von dem Phenol nicht angegriffen.

Vorstehende Tabelle IV zeigt, welche Festigkeitsänderungen nach Behandlung der Faser mit Naphtalin, Campher, Phenol und Benzophenon gemessen wurden. Für Naphtalin und Campher ist zu berücksichtigen, daß die sehr fein verteilten Substanzen während der Messung größtenteils sublimieren können.

Tafel 1.



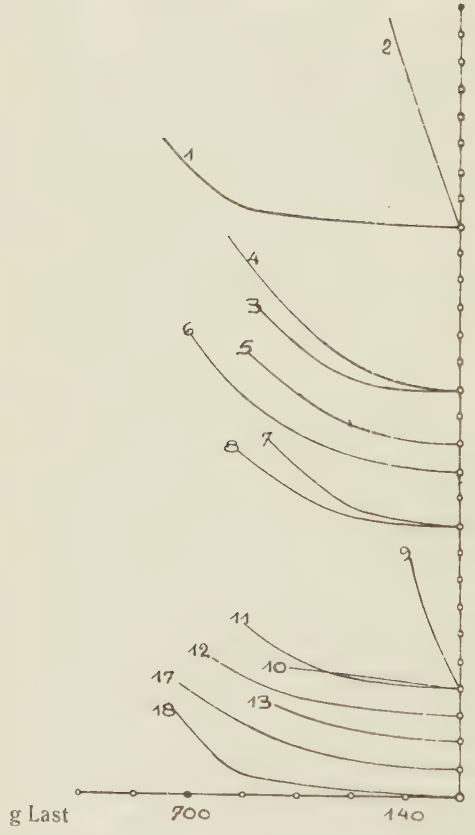
Dieselbe Tabelle berichtet über die Versuche mit den kapillaraktiven Substanzen. Die reine Isovaleriansäure ergibt eine Steigerung der Festigkeit, solange der Faden (an der Luft gerissen) noch mit Säure benetzt ist. Eine Erhöhung der Trockenfestigkeit ist gleichfalls bei Saponin zu beobachten. Die Naßfestigkeit bleibt gering. Nach längerem Stehen der Saponinlösungen bilden sich an der Oberfläche feste Häute, die sich in Wasser nur schwer peptisieren lassen[1]. Versuche mit Saponin an Cellophan sind in der Tafel 1 wiedergegeben. Auf der Abszisse sind die Belastungen, auf der Ordinate die dabei

[1] Vgl. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1923, 888.

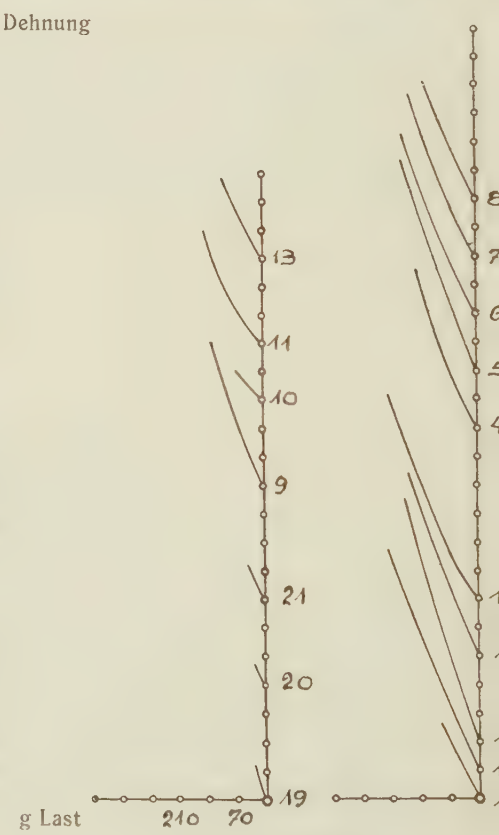
auftretenden Dehnungen aufgezeichnet, und zwar in der Kurve 1: für Cellophan lufttrocken, Kurve 2: unter Wasser, Kurve 3: Saponin/Wasser, Kurve 4: nach der Saponindurchtränkung wochenlang getrocknet wieder unter Wasser. Wie man sieht, sind die Änderungen in der Naßfestigkeit ganz unbeträchtlich.

c) Versuche auf chemischer Grundlage.

In Tafel 2 und 3 sind die Dehnungskurven, welche nach Behandlung von 2 mm breiten und ca. 0,05 mm dicken Film-



Tafel 2.



Tafel 3.

1 Teilstrich der Ordinate entspricht ca. 2 mm Dehnung.

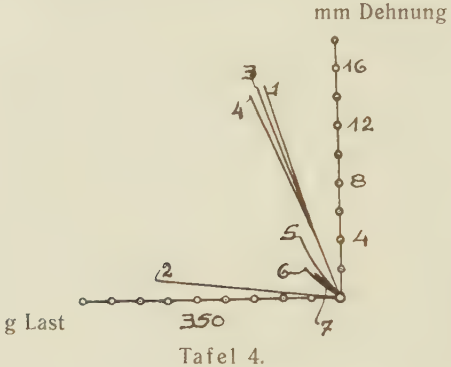
streifen aus Cellophan, das parallel der Walzrichtung geschnitten war, nach 7—8stündigem Erwärmen auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhalten wurden, wiedergegeben. Die Einspannlänge betrug 50 mm.

Es sind die Kurven gewonnen an:

Nr.		Bruchlast an der Luft (Tafel 2)	Bruchlast in Wasser (Tafel 3)	Bemerkung
1	Cellophan, lufttrocken, bei 60 % relativer Feuchtigkeit	800 g	—	
2	Unter Wasser	200 g	—	
3	Benzophenon, ca. 5 % in Xylol	520 g	—	
4	Benzophenonschmelze	605 g	170 g	
5	Anilin	550 g	—	
6	Aceton	695 g	210 g	
7	Terpentinöl	500 g	180 g	
8	Acetophenon	580 g	155 g	
9	Formamid	160 g	155 g	
10	Terpineol	460 g	100 g	
11	o-Nitrobenzaldehyd	500 g	180 g	geschwärzt
12	m-Amidobenzoesäure (Alkohol)	630 g	—	
13	Glycocoll in Aceton	485 g	130 g	gelblich
14	Japanisches Holzöl	—	240 g	
15	Cholesterin 5 % in Benzol . . .	—	200 g	
16	Campher in Aceton	—	230 g	
17	Menthol in Aceton	720 g	245 g	nur 6 Stunden
18	Rizinusöl	750 g	—	behandelt
19	Monochlorbenzol	keine Kurven		
20	Metaldehyd			zerreiblich
21	Formaldehyd			

Aus der Schar der Kurven in Tafel 3, die sich nicht in ihrem Charakter voneinander unterscheiden — denn sie zeigen alle in gleicher Weise den Mangel an elastischer Dehnung — hebt sich diejenige für Terpineol (Nr. 10) durch ihren flachen Verlauf heraus. Es war deshalb zu untersuchen, ob nicht infolge der verhältnismäßig langen Erhitzung eine Schädigung eingetreten wäre, die durch kürzere Einwirkung sich vermeiden ließe. In

der Tafel 4 sind die diesbezüglichen Kurven zusammengestellt. Die Kurve 1 stammt von unbehandeltem Cellophan, das unter Wasser gerissen wurde, die Kurve 2 von Cellophan nach einer achtstündigen Behandlung mit Terpineol, an der Luft gerissen, Kurve 3 wurde nach zweistündiger Behandlung bei 19° und nach 48stündigem Liegen an der Luft unter Wasser gefunden (desgleichen Kurve 4), Kurve 5 nach 20 Minuten bei 100°, Kurve 6 nach 3 Stunden bei 100°, Kurve 7 nach 8 Stunden bei 100° (unter Wasser gemessen).



Tafel 4.

Im ganzen und großen ist die Dehnung des Cellophans um so größer, je kürzere Zeit oder bei je tieferen Temperaturen die Einwirkung erfolgte; andererseits nehmen die Bruchlasten in umgekehrter Reihenfolge ab.

Lediglich auf einem Abbau, etwa auf Bildung von Oxycellulose oder von Hydrocellulose, scheint das Flacherwerden der Kurven, d. h. der Umstand, daß bei gleicher Zunahme der Belastung eine kleinere Dehnung einsetzt als bei Behandlung mit anderen Substanzen, nicht zu beruhen. Dies wird durch einige Kurven erläutert, die nach eine Minute währendem Kochen mit stark verdünnter Chlorkalklösung an demselben Material gewonnen wurden und die in Tafel 3, Nr. 19—21, wiedergegeben sind. Hier ist deutlich zu sehen, daß mit dem Abbau der Fasersubstanz lediglich eine Verminderung der Bruchlast einhergeht. Eine Abflachung der Kurve tritt nicht ein.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei Terpineol zeigten sich bei Carvacrolbehandlung sowie bei Behandlung mit Furfurol; aber auch hier war bestenfalls nur die Bruchlast des unbehandelten Materials, bei einer Dehnung, die nur etwa halb so groß ist, erreicht.

Es wurde weiter untersucht, ob nicht die bei der Kondensation von Furfurol mit Alkoholen oder Phenolen entstehenden Harze geeignet sind, das mechanische Verhalten der Substanz günstig zu beeinflussen. Als Katalysatoren bei dieser Kondensation, die mit Phenol ausgeführt wurde, dienten salzsaures Anilin und Ammoniumchlorid. Um das salzsaure Anilin bestimmt gleichmäßig zu verteilen, wurde es nicht in einem Lösungsmittel gelöst und das Material mit dieser Lösung durchtränkt — denn diese Behandlungsweise bürgt nicht für eine völlig gleichmäßige Einlagerung — sondern man verfuhr folgendermaßen: es wurde nicht vorbehandeltes Cellophan in Form von Filmstreifen mit Anilin durchtränkt und diese wurden dann kurze Zeit, etwa 10—20 Sekunden, in HCl-Dämpfe gehalten. Eine längere Einwirkung der Salzsäure erwies sich wegen einer dann eintretenden Schwächung (wohl durch Hydrolyse) des Materials als unvorteilhaft. Es wurde hernach mit Alkohol, der mit salzsaurem Anilin gesättigt war, gewaschen und getrocknet (dabei tritt eine Rotfärbung der Filmstreifen auf). Nach dem Trocknen wurde ein Teil der Filmstreifen mit Furfurol durchtränkt und dann mehrere Stunden mit Phenol auf dem Wasserbade erhitzt; ein anderer Teil wurde zunächst mit Phenol und dann mit Furfurol auf 100° erwärmt. Je nach der Dauer der Erhitzung tritt eine Bräunung oder Schwärzung auf, in dem Maße wie die Verharzung vor sich geht. Eine nennenswerte Steigerung der Naßfestigkeit war nicht zu beobachten, obwohl die Dehnungskurven wiederum flacher wurden. Besonders bei Verwendung von Ammoniumchlorid als Katalysator ergaben sich meist Schwächungen durch die Behandlung.

Die Abscheidung von Benzoesäure geschah derart, daß die Faser nach Tränkung mit Benzaldehyd im Exsikkator mehrere

Tage der Luft ausgesetzt wurde. Es wurden folgende Bruchlasten an einer Einzelfaser ermittelt:

Einzelfaser mit Benzaldehyd:

Frisch getränkt	4,9 g
Benzoesäure an der Luft	5,2 g
Unter Wasser	4,5 g.

Während die bisher beschriebenen Versuche in die Nachbehandlung eingreifen, gelangten in einigen Fällen Zusätze zu den Spinnlösungen zur Anwendung, und zwar Harnstoff und Nitrocellulose.

Harnstoff löst sich in der Viskose leicht in erheblichen Mengen auf, ohne eine Koagulation zu verursachen. Zur Herstellung von Filmen wurde Viskose mit ca. 10 % Harnstoff auf Spiegelglasplatten ausgegossen und mit Ammoniumsulfatlösung unter Harnstoffzusatz koaguliert. Bei der Ermittelung der Wirkung des Zusatzes von Harnstoff auf die Naßfestigkeit wurde wegen der Ungleichmäßigkeit des Materials so verfahren, daß ein und derselbe Filmstreifen mehrfach gerissen wurde, wobei freilich die Einspannlänge immer kleiner wird und auch eine Verfestigung durch die Beanspruchung bei der vorhergehenden Messung sich nicht vermeiden läßt. In Anbetracht dieser Umstände kommt den gefundenen Werten für die Naßfestigkeitserhöhung, die etwa 50 % unter der Trockenfestigkeit lagen, keine große Genauigkeit zu. Sie zeigen aber doch, daß Harnstoffzusatz die Naßfestigkeit nicht wesentlich zu steigern vermag.

Der Zusatz von Nitrocellulose hatte das gleiche Ziel. Interessant ist, daß sich Nitrocellulose überhaupt in Viskose löst. Eine etwa 2 Wochen alte Viskose, die auf Eis aufgehoben war, löste fast 1 % bezogen auf ihr Gewicht (und zwar ein Produkt aus Baumwollinters mit ca. 12 % N). Den Vorgang kann man wahrscheinlich am einfachsten so erklären, daß die Nitrocellulose von den in der Viskose vorhandenen Schwefelverbindungen reduziert wird und daß sie gleichzeitig unter Verseifung mit dem vorhandenen überschüssigen Alkali der Viskose Alkali-

cellulose bildet, die sich schließlich auflöst. Die Erscheinung ist nicht nur wegen ihres Reaktionsmechanismus von Interesse, sondern auch wegen der technischen Möglichkeiten, die sich darin bieten, den Gehalt von Viskosespinnlösungen an Cellulose zu erhöhen (vgl. dazu das umständliche Verfahren nach Patent 374123) und dabei gleichzeitig einen wesentlichen Einfluß auf den Reifeprozeß auszuüben. Wenn der Prozeß ähnlich ist, wie er diskutiert wurde, so würde gleichzeitig eine wirksame Entschwefelung eintreten. Diese drei Momente: Erhöhung der Konzentration von Cellulose in der Spinnlösung, Beeinflussung des Reifeprozesses und Entschwefelung, die alle einzeln Gegenstand verschiedener Patente sind, lassen eine genauere Untersuchung als besonders wünschenswert erscheinen. Eine Auflösung der Nitrocellulose ohne chemische Veränderung ist jedenfalls gänzlich unwahrscheinlich; freilich wurde eine genauere Prüfung auf die Anwesenheit unveränderter Nitrocellulose zunächst nicht vorgenommen.

α) Versuche mit Celluloseäthern.

Die Versuche bezweckten eine Erhöhung der Naßfestigkeit von Kunstfasern aus Cellulosehydrat durch deren partielle Verätherung. Lilienfeld und die Farbenfabriken Bayer[1] in Elberfeld haben Celluloseäther beschrieben, welche sich durch Unlöslichkeit in Wasser auszeichnen und besonders dadurch, daß sie in Form von Bändern oder Fäden durch Wasser nichts an Festigkeit verlieren. Man konnte daher erwarten, daß eine oberflächliche Verätherung von Fäden aus Cellulosehydrat die Naßfestigkeit günstig zu beeinflussen vermöge.

Es wurde den ersten Versuchen das Bayersche Verfahren zugrunde gelegt, welches in der Umsetzung von Halogenalkyl mit Alkalicellulose besteht. In Anlehnung an die Patentvorschrift wurde so verfahren, daß Äthyljodid mit Natroncellulose im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur be-

[1] D.R.P. 322586, 352191, 342097.

handelt wurde. Je nach der Dauer der Einwirkung ergab sich vollständige Verätherung, die indessen Zerstörung der Faserstruktur mit sich brachte, oder partielle Verätherung der Faser, wobei zwar die Faserstruktur gewahrt blieb, aber eine Abnahme der Festigkeit die Folge war und keine Festigkeitserhöhung. Unter diesen Umständen erübrigte es sich, Versuche nach Lilienfeld mit Alkylsulfat auszuführen, da bei der hier erforderlichen Behandlungsweise mit wäßrigen Lösungen ein weit stärkerer Abbau und demgemäß eine größere Abnahme der Faserfestigkeit zu erwarten ist.

Dagegen wurde als neues Alkylierungsmittel mit Erfolg Diazomethan herangezogen, dessen Verwendung für diesen Zweck noch nicht bekannt geworden zu sein scheint und das viel schonender angreift. Die Versuche beschränkten sich bisher auf eine Einwirkung in statu nascendi, indem entweder Alkalicellulose mit ätherischen Lösungen von Nitrosomethylurethan behandelt wurde, oder indem Cellulosehydrat in Gegenwart von Natronlauge mit Nitrosomethylurethan zusammengebracht wurde. Bei der Verwendung von Alkalicellulose wird schon bei Zimmertemperatur die Faserstruktur zerstört, und es entstehen Verbindungen, die mit wenig Äther dickflüssige Lösungen geben. Nach der Bildungsweise kann es sich dabei nur um Celluloseäther handeln. Elementaranalysen wurden bisher nicht ausgeführt. Die Wirkung einer partiellen Verätherung auf die Zerreißfestigkeit, insbesondere auf die Naßfestigkeit, konnte noch nicht untersucht werden.

An sich ist der Vorgang der Verätherung mit Diazomethan bemerkenswert, weil aliphatische Alkohole sehr schlecht mit Diazomethan reagieren[1].

---

[1] Biltz und Paetzold, A. **433**, 86 (1923). — Nachtrag: Es wurde später gefunden, daß bereits hierüber gearbeitet worden ist. M. Nierenstein (siehe „Notiz zur Einwirkung des Diazomethans auf Cellulose", B. **58** [II], [1925], 2615) ermittelte schon früher, daß Baumwollcellulose von Schwalbe sich mit Diazomethan teilweise methylieren ließ (Geake und Nierenstein, Helvetica chimica acta **92**, 150, Anm. 3 [1914].

Versuche.

1. 1 g gereinigte Viskose blieb unter 4,5 ccm 19 %iger NaOH 70 Minuten bei 22—23° stehen. Sie wurde auf Ton abgepreßt, bis ihr Gewicht nur mehr ca. 4 g betrug und reifte in verschlossenem Kolben bei 22—23° während 48 Stunden. Darauf wurde sie zur Entfernung überschüssiger NaOH dreimal mit absolutem Alkohol gewaschen und mit 4 g Jodäthyl im geschlossenen Rohr 10 Stunden hindurch auf 100° erhitzt.

Das Produkt war gequollen, fast gallertig und braun. Nach mehrtägigem Verweilen bei Zimmertemperatur ging die Faserstruktur vollends verloren. Der gewonnene Celluloseäther[1] wurde nach Auswaschen mit Wasser weiß. Er war in viel Wasser löslich.

2. Nach nur zweistündigem Erhitzen mit Jodäthyl unter sonst denselben Bedingungen zeigt derselbe Viskosezwirn eine Trockenfestigkeit von etwa 70 g (bei 60 % relativer Feuchtigkeit und 28 mm freier Einspannlänge). Die Naßfestigkeit war nicht meßbar. Unbehandelt beträgt die Festigkeit dagegen 173 g lufttrocken, 87 g unter Wasser.

3. 0,3 g Natroncellulose (behandelt wie unter Nr. 1, aber nur 24 Stunden gereift) wurden mit Wasser angefeuchtet. Dazu gab man 20 ccm einer 50 %igen Lösung von Nitrosomethylurethan in Äther und ließ 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Reaktion zeigt sich durch Gasentwicklung an den Fasern an. Nach Zusatzt von wenig NaOH und kurzem Erwärmen löst sich das Reaktionsprodukt (bis auf geringe Reste, darunter unlösliches Natriumformiat, das als Nebenprodukt bei der Reaktion entsteht). Wasser oder wäßrige Laugen bewirken Ausflockung, die sich gallertig in der wäßrigen Schicht ansammelt.

4. Bei der Einwirkung von Nitrosomethylurethan auf Viskose unter NaOH findet die Gasentwicklung hauptsächlich an den Fasern statt. Durch die Reaktion hervorgerufene Festigkeitsänderungen wurden noch nicht gemessen.

---

[1] Vgl. Patentschrift, zitiert S. 29.

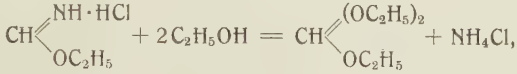
β) Versuche über die Bildung von Celluloseacetalen.

Gelegentlich von Untersuchungen über die Erhöhung der Naßfestigkeit von Kunstfasern wurde beobachtet, daß durch Aldehyde, insbesondere durch Formaldehyd, Furfurol, o-Nitrobenzaldehyd, eine Verminderung der Trocken- und der Naßfestigkeit von Kunstfasern aus Viskose hervorgerufen werden kann, welche in Widerspruch steht mit den Ansprüchen der bekannten Sthenosepatente[1], die durch Behandlung mit Aldehyden eine Erhöhung der Naßfestigkeit zum Ziele haben. Eine Erklärung dieses Verhaltens schien nicht durch die Annahme physikalischer Vorgänge, etwa durch Quellung oder durch Änderung der Teilchengröße (physikalisch) gegeben, sondern viel eher durch die chemischer Reaktionen, von denen man vermuten kann, daß sie sich zwischen Aldehyd und Fasersubstanz abspielen. Als solche Reaktion zwischen Aldehyd und Cellulose, die ihrer Natur nach einen Alkohol darstellt, kommt die Acetalbildung in Frage. Da über diesen Gegenstand in der Literatur keine Angaben zu finden sind, war es geboten, einige Versuche in der Richtung anzustellen, ob eine Möglichkeit zur Acetalbildung vorliegt. Bei der Kürze der Zeit, die hierfür zunächst zur Verfügung stand, konnten nur einige Tastversuche vorgenommen werden, die kein abschließendes Ergebnis hatten, obwohl alle wesentlichen Methoden zur Acetalisierung herangezogen wurden, nämlich: 1. das Verfahren nach E. Fischer und Giebe[2], ausgeübt durch Einwirkung von Polyoxymethylen (Formaldehyd) oder durch Anwendung von wäßrigen Lösungen unter Zusatz von Calciumchlorid; 2. das Verfahren nach Trillat und Cambier[3] durch Erhitzen von Polyoxymethylen und Alkohol unter Zusatz von 1—4% Eisenchlorid; 3. die Claisensche Methode[4], bestehend in der Anwendung von Orthoameisensäureester. Diese war wenig aussichtsreich, da

[1] D.R.P. 197965, Schweizerisches Patent 74231.
[2] B. **30**, 3053 (1897); B. **31**, 545 (1898).
[3] C. R. **118**, 1277 (1894).
[4] B. **31**, 1010 (1898).

es nicht wahrscheinlich ist, daß die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen der Cellulose genügende Beweglichkeit haben.

Die Claisensche Reaktion beruht in ihrem hier interessierenden Teil bekanntlich darauf, daß Iminoätherhydrochloride sich mit Alkoholen in der Kälte langsam zum Orthoameisensäureester umzusetzen vermögen, etwa folgendermaßen:



welcher seinerseits in statu nascendi mit Aldehyden und Ketonen sich direkt zu Acetalen zu kondensieren vermag. Ein Eintritt der Reaktion wäre in diesem Falle nur möglich, wenn eine dem Orthoameisensäureester homologe Verbindung intermediär existenzfähig wäre, in der an Stelle einer oder mehrerer ($-OC_2H_5$)-Gruppen der Celluloserest tritt.

Als Kriterien für den Eintritt der Reaktion bei diesen Versuchen, die nur orientierenden Charakter hatten, dienten: 1. Löslichkeitsversuche. Ausgegangen wurde dabei von der Annahme, daß die Celluloseacetale, wie die Acetale allgemein, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sein werden. Die Reaktionsprodukte wurden auf ihre Löslichkeit in folgenden Lösungsmitteln geprüft: Äther, Aceton, Benzol, Pyridin, Furfurol, Chloroform, Alkohol. 2. Zerreißversuche, insbesondere Naßfestigkeiten, sowie 3. Verseifungsversuche.

Zur Ausführung der Verseifung verfuhr man so, daß eine Probe des Reaktionsproduktes nach gründlichem Auswaschen mit warmem Alkohol mit der 20—30fachen Gewichtsmenge 2 %iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Rückfluß 3—4 Stunden erwärmt wurde. Auf dadurch freiwerdenden Aldehyd wurde mit fuchsinschwefeliger Säure geprüft.

Obwohl Elementaranalysen zunächst nicht ausgeführt worden sind, so macht doch der negative Ausfall dieser Proben wahrscheinlich, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen eine nennenswerte Acetalbildung nicht eintrat. Eine endgültige Entscheidung über die Acetalisierungsmöglichkeit von Cellulose ist aber wohl noch nicht herbeigeführt. Dazu sind noch Ver-

suche mit anderen Katalysatoren in wechselnden Dosierungen bei anderen Temperaturen und besonders mit Substitutionsprodukten der Cellulose nötig — so mit Alkalicellulose und mit partiell veresterter Cellulose — da bei der unveränderten Cellulose möglicherweise sterische Hinderungen die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen beeinträchtigen.

Versuche.

1. Versuche nach Fischer und Giebe:

0,1 g $FeCl_3$, 10 ccm Formaldehyd 40 %ig in Wasser wurden mit $CaCl_2$ gesättigt und zusammen mit überschüssigem $CaCl_2$ unter Zufügung von ca. 0,3 g Viskoseseide 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Die Viskose wird gelb und gallertig und schwimmt auf der spezifisch schwereren Flüssigkeit. Nach dem Herausnehmen wurde mehrmals kalt mit Äthylalkohol gewaschen und einige Male damit aufgekocht. Nach genügendem Auswaschen gibt die Verseifungsreaktion keinen positiven Ausfall. Lösungsversuche blieben erfolglos.

2. Nach Trillat:

a) 1 g gereinigte Baumwolle wurden nach mehrstündiger Tränkung mit 3 %iger $FeCl_3$-Lösung im Trockenschrank bei 36—37° getrocknet. Im geschlossenen Rohr erfolgte darauf bei 100° die Einwirkung von ca. 2 g Trioxymethylen in Gegenwart von etwas Äthylalkohol während 3 Stunden. Reduktion des Eisenchlorids tritt nach kurzer Zeit in Erscheinung durch Entfärbung, die aber nicht überall gleichmäßig ist. Stellenweise wird sogar eine Schwärzung bemerkbar, an den Gefäßwandungen durch vorübergehende lokale Überhitzung Verkohlung. Die kohlige Verunreinigung löst sich in Pyridin und fällt mit Wasser wieder als gelbbraunes Öl aus, in sehr geringen Mengen. Das Produkt im übrigen zerreiblich; unlöslich in den genannten organischen Lösungsmitteln und in Schwefelkohlenstoff.

b) Ca. 0,5 g Viskosekunstseide, entfettet und gereinigt, mit 3 %iger $FeCl_3$-Lösung getränkt und getrocknet, wurden mit 2 ccm Alkohol befeuchtet und zusammen mit 2 g Trioxy-

methylen 15 Stunden in ein siedendes Wasserbad gebracht. Unregelmäßige Einwirkung ist erkennbar an der nicht gleichmäßigen Reduktion des Eisenchlorids. Die Faser bleibt erhalten, wird aber sehr brüchig[1]. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Für solche Versuche empfehlen sich mehr die flüchtigen Katalysatoren, wie Ammoniumchlorid.

3. Ca. 1 g gereinigte Viskose, 2 g Acetimidoätherhydrochlorid, 3 ccm Aceton und, zum Lösen des Hydrochlorids, ca. 8 ccm Methylacetat blieben im verschlossenen Gefäß bei 20—25° 15 Tage stehen. Die Faserstruktur blieb erhalten. Das Produkt war mürbe und zeigte fast gar keine Naßfestigkeit. Auch war es unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

C. Über die Zerreißfestigkeit von Kunstfasern in flüssigen Medien.

1. Methodik.

Im Verlaufe der Versuche zur Erhöhung der Naßfestigkeit tauchte die Frage danach auf, in welcher Weise in die Faser eingebrachte Substanzen die Festigkeit zu beeinflussen vermögen, und worauf überhaupt die Festigkeitsänderungen beruhen. Nun ist schon die gleichmäßige Verteilung fester Stoffe in einer Faser, welche Voraussetzung für eine Untersuchung wäre, äußerst schwierig und kaum zu kontrollieren. Feste Stoffe sind zudem zu einer systematischen Untersuchung gänzlich ungeeignet, weil ihre physikalischen Konstanten nicht so gut definiert sind wie die von Flüssigkeiten; z. B. ist ihre Oberflächenspannung nicht bekannt. Über die Verteilung der Flüssigkeiten wissen wir dagegen, daß sie den Raum zwischen den Kristalliten ausfüllen[2] und daß sie nicht in irgend einer

[1] Vielleicht spielt dabei aus dem $FeCl_3$ erfolgende HCl-Bildung mit.

[2] Mark und Katz, Phys. Zeitschr. **25**, 321, 665 (1924); Zeitschr. f. phys. Chem. **115**, 385—404 (1925); Zeitschr. f. Elektrochem. **31**, 105 (1925).

Form in das Gitter der Cellulose gehen. Dies gilt jedenfalls bei Cellulosehydraten, während bei anderen Derivaten, wie den Nitraten und Acetaten, möglicherweise andere Verhältnisse herrschen. Die Untersuchung über die Einwirkung flüssiger Medien beschränkt sich daher wieder auf Cellulosehydrate. Die Flüssigkeiten umhüllen bei diesen in ähnlicher Weise, wie man es von den Kittsubstanzen in natürlichen Faserstoffen annimmt, die Cellulosekristallite, und die Untersuchung stellt somit einen Beitrag dar zu der umstrittenen Frage nach der Wirkungsweise der Kittsubstanzen.

Zuerst hat P. Krais gelegentlich technischer Untersuchungen über Spinnschmelzen[1] beobachtet, daß durch organische Flüssigkeiten Änderungen in der Zerreißfestigkeit von Faserstoffen bewirkt werden. Die Beobachtungen erstrecken sich auf Kunstfasern verschiedener Herkunft, auf Torffasergarn, Papiergarn, Baumwolle, Typhafasern und auf folgende organische Flüssigkeiten: Alkohol, Amylacetat, Glycol, Toluol, Petroleum, Baumwollsaatöl, Phtalsäureester (Höchst). Die Fäden wurden mit diesen Flüssigkeiten durchtränkt und an der Luft gerissen, wobei sich erhebliche Schwankungen der Bruchlasten ergaben. Die Werte für die Zerreißfestigkeit waren in jedem Falle höher als die Naßfestigkeiten. Für systematische Untersuchungen muß anders vorgegangen werden, weil die Resultate sonst nicht reproduzierbar sind. Die Festigkeiten müssen zu diesem Zweck unter den Flüssigkeiten gemessen werden, welche frei von Verunreinigungen und trocken sein müssen.

2. Durchführung.

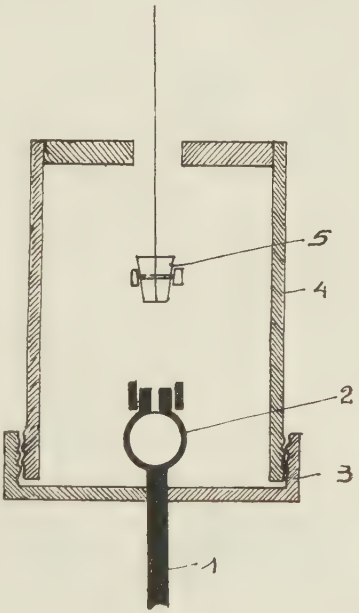
a) Material und Hilfsmittel.

Als Material diente bei diesen Untersuchungen das in dem ersten Teil bereits beschriebene. Dort sind auch die Reinigungsverfahren wiedergegeben, und es kann darauf verwiesen werden

[1] Neue Faserstoffe, 1919, 121ff., 265ff.; Hottenroth, Die Kunstseide, Leipzig 1926, 416.

(Seite 16—18). Die Messungen der Reißfestigkeit und der Dehnung bzw. die Aufnahme der Dehnungskurven erfolgte wie dort mit Hilfe des Schopperschen Festigkeitsprüfers. Indessen muß noch kurz über die Hilfsvorrichtungen berichtet werden, die dazu benutzt wurden, um die Zerreißfestigkeiten unter den Flüssigkeiten zu messen.

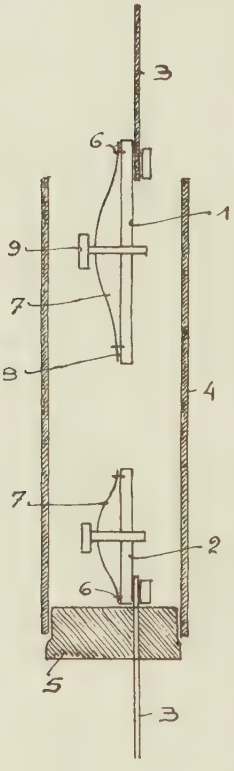
Es waren im *Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie* bereits Vorrichtungen erprobt, die gestatten, eine Faser in definierter Atmosphäre oder auch unter einer Flüssigkeitsoberfläche auf ihre Festigkeit zu untersuchen. Die Grundform ist wohl zuerst beim Polanyischen Dehnungsapparat verwendet worden[1]. Die Figur 1 zeigt das Schema. Die Kolbenstange 1 des Schopperschen Festigkeitsprüfers, welche die untere Einspannklemme 2 trägt, ist mit einem Teller 3 versehen, auf dem mittels eines flüssigkeitsdichten Gewindes ein Glaszylinder 4 aufgeschraubt werden kann. In diesen ragt die obere Klemme 5, welche am Gewichtshebel des Schopper sitzt. Zur Ausführung einer Messung wird der Probekörper zunächst in die obere Klemme 5 gespannt, der Glaszylinder wird darüber geschoben und in der Höhe gehalten, bis die Befestigung des anderen Endes des Probekörpers in der unteren Klemme bewerkstelligt ist. Dann wird er herabgelassen und festgeschraubt, worauf Flüssigkeit eingefüllt oder Gas hindurchgeleitet werden kann. Diese Apparatur hat für den Zweck der Untersuchung einige Nachteile. Erstens benötigt man verhältnismäßig viel



Figur 1.

[1] Dissertation J. Karger, Berlin 1922; Zeitschr. f. techn. Physik, 1925, 4.

Flüssigkeit für eine Messung, was unter Umständen kostspielig, jedenfalls aber, weil die Flüssigkeit vor jedem neuen Versuch wieder destilliert und gesäubert werden muß, zeitraubend und unbequem ist. Zweitens ist es praktisch unmöglich, einen Probekörper in diese Apparatur einzuspannen, ohne ihn selbst und die Klemmen mit den Fingern berührt zu haben. Außerdem begünstigt die große Berührungsfläche der Flüssigkeit mit Metall- und Glaswandungen das Einschleppen von Verunreinigungen, die geeignet sind, die Messungen zu beeinträchtigen.



Figur 2.

Es wurde daher bei den Messungen mit Seide der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken eine andere, einfache, im Prinzip von Herrn W. Jancke vorgeschlagene Einrichtung benuzt, die in der Zeichnung Figur 2 im Längsschnitt maßstäblich dargestellt ist. Es bedeuten 1 die obere, 2 die untere Klemme des Aufsatzes, zwischen welche der Probekörper eingespannt ist und welche ihrerseits vermittels der schmalen Blechstreifen 3 in den Klammern des Schopper befestigt werden. 4 ist das mit der Flüssigkeit anzufüllende Glasrohr, welches flüssigkeitsdicht mit einem Korkstopfen 5 versehen ist, durch den das Befestigungsblech für die untere Klemme geht. Die Klemmen bestanden aus 4 mm breiten Messingblechen, denen bei 6 die Bügel aus Uhrfederstahl derart aufgelötet waren, daß sie bei 8 mit Federdruck auflagen, der durch die Schrauben 9 reguliert werden konnte.

Die Einspannung verläuft folgendermaßen: Man legt die vorher mittels Äther oder Tetrachlorkohlenstoff gereinigten Klemmen auf eine an der Unterseite geschwärzte Glasplatte, wobei man den Kork an der unteren Klemme beläßt. Durch

Drehen der Schrauben 9 oder mit einer Pinzette hebt man dann die Bügel 7 etwas von ihrer Auflage, führt den Probekörper mit der Pinzette hinein, reguliert die Einspannlänge mittels eines Maßstabes, läßt die Federn wieder einschnappen und verstärkt erforderlichenfalls ihren Druck etwas durch Nachdrehen der Schrauben mittels eines kleinen Schraubenziehers. Während der ganzen Operation vermeidet man das direkte Berühren der später von der Flüssigkeit benetzten Teile der Klemmen und des Fadens, um Verunreinigungen auszuschließen. Man läßt darauf die obere Klemme durch das Glasrohr gleiten und setzt die untere Klemme mit dem Kork ein, wobei man durch nur schwache Neigung des Rohres umgehen kann, daß der Probekörper durch das Gewicht der Klemme belastet wird. Danach hält man die obere Klemme an ihrem Befestigungsstreifen, richtet das Glasrohr auf und befestigt die Streifen 3 in den Klammern des Schopper.

Es stellte sich heraus, daß diese Anordnung für den dauernden Gebrauch doch zu unhandlich ist. Die Einspannlänge wird nicht immer genau eingehalten. Die Einspannung selbst ist zeitraubend und eine Beanspruchung der Faser vor dem Beginn der Messung kommt sehr leicht vor, wodurch das Einsetzen eines neuen Probekörpers erforderlich wird. Es wurde daher die alte Ausführung des Aufsatzes weiter ausgebildet zu der Form, die in den umstehenden Bildern 2 und 3 wiedergegeben ist. Dieser neue Aufsatz ist leicht auswechselbar und kann für jeden Schopperschen Festigkeitsprüfer ohne irgend eine Änderung Verwendung finden, im Gegensatz zu der früheren, bei der der Teller 3, Figur 1, Bild 2 und 3 besonders angebracht werden muß. Dies wird dadurch erreicht, daß der Teller *t* mit einer Zunge versehen ist, welche seine Befestigung in die normale Schopperklemme ermöglicht. Die obere Klemme *k* ist mittels kleiner Haken in ein Stück Rundmessing gehängt, welches das gleiche Gewicht wie die obere normale Klemme besitzt. Auf diese Weise ist es möglich, auch ohne Zuhilfenahme des Ringes *r*, der zum Aufsetzen des Glaszylinders während des Einspannens dient, den Probekörper zu befestigen.

Man verfährt so, daß man nach dem wie gewöhnlich erfolgenden Einspannen des Probekörpers zwischen die Klemmen k und k_1 durch Umlegen des Gewichtshebels die Klemmen einander nähert und dadurch den Probekörper schlafft. Man kann dann, ohne ihn zu beanspruchen, die obere Klemme k mit ihrer Aufhängung an der Schneide s abheben, das Glasrohr (g) überstreifen und die Klemme wieder einhängen. Zum Schluß wird das Glasrohr g im Gewinde bei w festgeschraubt und der Gewichtshebel auf 0 zurückgebracht.

Für Messungen bei höherer Temperatur wurde eine mit Asbest umwickelte Heizspirale (15 Volt, ca. 4 Ampere) benutzt, welche sich leicht über das Glasrohr schieben läßt. Die Heizwirkung war durch einen Vorschaltwiderstand zu regulieren (Bild 4). Das Glasrohr war in einigen Fällen zur Ermöglichung eines besseren Wärmeaustausches durch ein gleichstarkes Messingrohr ersetzt.

Messungen bei tieferen Temperaturen ließen sich leicht mit Hilfe des Mantels Bild 5 bewerkstelligen, der mittels einer Gummidichtung auf den Aufsatz gestülpt wurde. Auf den Bildern 4 und 5 ist der Schoppersche Diagrammzeichner, der vorzügliche Dienste leistete, sichtbar.

b) Versuche mit Zehlendorfseide.

Die Zehlendorfseide wurde zunächst auf ihre Gleichmäßigkeit geprüft, um festzustellen, ob die Versuchsergebnisse untereinander verglichen werden dürfen. Bei einer Einspannlänge von 22 mm und einer Belastungsgeschwindigkeit von ca. 150 g/min. wiesen je 10 Proben aus verschiedenen Stellen des Stranges des unbehandelten Zwirnes im Mittel 173 g und 175 g Bruchlast auf; nach der Tränkung mit Wasser 87,5 g und 85 g. Die Einzelfasern des Zwirnes zeigten untereinander größere Schwankungen. Sie trugen lufttrocken unbehandelt 11,8 g, in Wasser 5,4 g und 6,0 g (Mittel aus je 10 Messungen); gereinigt lufttrocken 10,8 g, unter destilliertem Wasser 5,0 g, 4,6 g, 4,6 g, 4,7 g. Für die Untersuchungen wurde nur der gereinigte

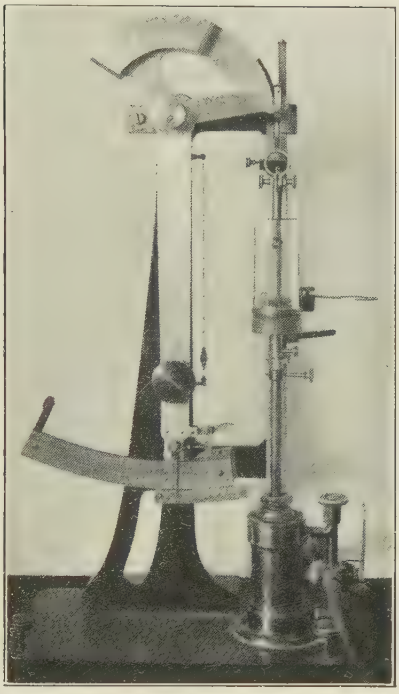


Bild 1

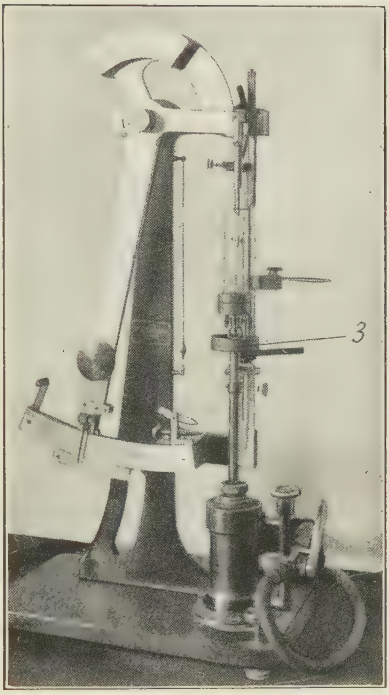


Bild 2

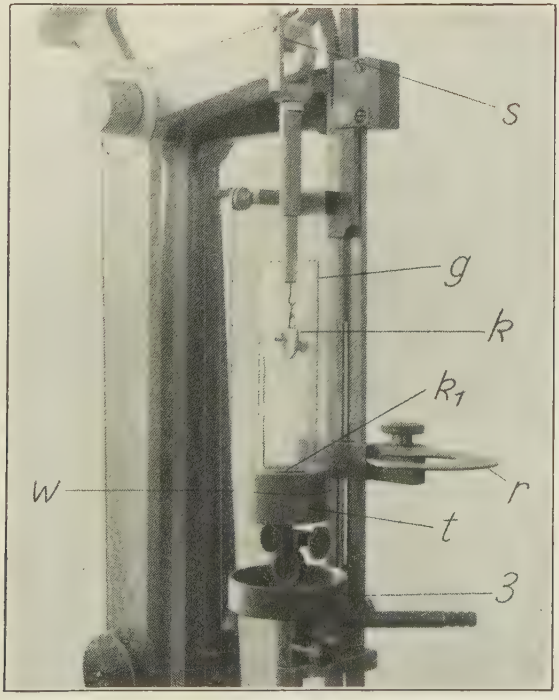


Bild 3

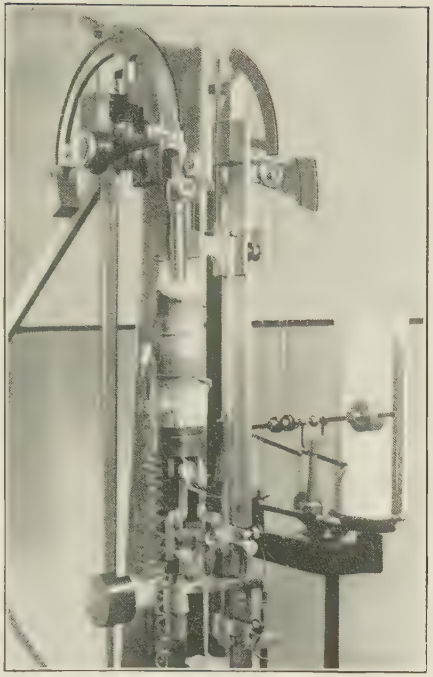


Bild 4

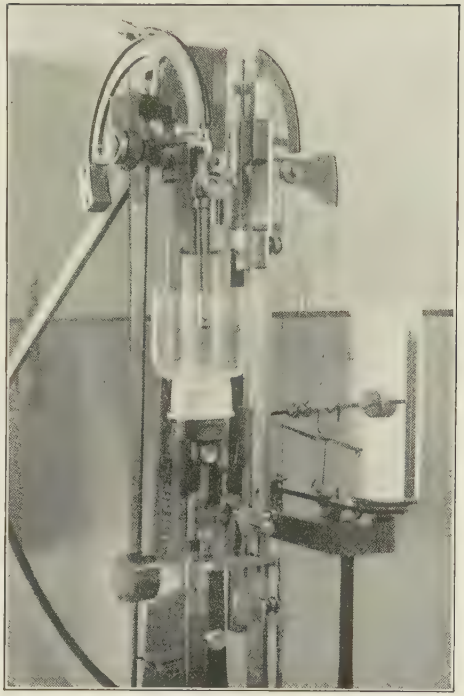


Bild 5

Zwirn benutzt, dessen Einzelfasern lufttrocken Bruchlasten zwischen 12,2 g—9,8 g, unter Wasser Bruchlasten zwischen 5,6 g—4,1 g zeigten. Deshalb ist jedesmal eine Serie von Messungen zu machen, aus denen die Mittel genommen werden müssen.

Die Tabellen V und VI enthalten die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe, die zum Zwecke hatte, festzustellen, wieweit die Zerreißfestigkeiten voneinander abweichen können, wenn wenn man die imbibierten Fäden an der Luft reißt und sonst die Bedingungen ändert, gegenüber den Werten, die erhalten werden, wenn man unter den Oberflächen der reinen und trockenen Flüssigkeiten reißt, wobei die Fehlerquellen möglichst eingeschränkt werden. In Tabelle V sind als Mittel aus je 10 Messungen in den Spalten 3 und 4 die Bruchlasten in Gramm aufgeführt, die beim Zerreißen der Fäden an der Luft gewonnen wurden. Und zwar stehen in Spalte 3 die Bruchlasten für die Einzelfäden, die nach ihrer Tränkung mit frisch destillierten und trockenen Flüssigkeiten gemessen wurden, in Spalte 4 die Bruchlasten nach dem Verweilenlassen der Flüssigkeiten mit den Fäden an der Luft (etwa 20 Stunden).

Tabelle V.

Gereinigte Zehlendorfseide; Einzelfäden; Einspannlänge ca. 2,3 cm. Bruchlasten an der Luft gemessen.

Nr.	2	3 Gramm	4 Gramm
1	Lufttrocken, unbehandelt	11,8	
2	Lufttrocken, behandelt	10,8	
3	Destilliertes Wasser	5,4; 4,6	
4	5 %ige $CaCl_2$-Lösung	3,6	
5	Anilin	10,5	10,0
6	Olivenöl	10,4	9,6
7	Benzaldehyd	10,9	10,6
8	Benzol	10,3	
9	Nitrobenzol	11,3	10,2; 9,5
10	Glycerin	9,4	
11	Hühnereiweiß (wasserhaltig)	4,7	5,6

Tabelle VI.

Einspannlänge im Mittel ca. 1,8 cm. Belastungsgeschwindigkeit 10—12 g/min.
Bruchlasten gemessen unter den Flüssigkeitsoberflächen.

Nr.	2	3 Gramm	4	5 Anzahl der Messungen	6. Bemerkungen
1	Lufttrocken, gereinigt	11,2	19° 58%	10	
2	Destilliertes Wasser	5,0	20° 58%	10	
3	Benzol (Natrium getrocknet)	12,0	19,5°	5	Na im Aufsatz
4	Benzol	11,1	19,5°	5	Ohne Na im Aufsatz
5	Aceton (Na_2SO_4 getrocknet)	14,4	—	5	
6	Aceton (P_2O_5 getrocknet)	13,0	—	3	Zersetzung, Braunfärbung
7	Chloroform (Na_2SO_4 getrocknet)	11,6	—	12	Na_2SO_4 im Aufsatz
8	Chloroform	10,5	—	4	Mit P_2O_5
9	Anilin	12,9	19,5°	5	
10	Anilin	11,3	19,5°	5	An der Luft
11	Nitrobenzol	12,3	20—21°	5	Frisch destilliert
12	Nitrobenzol	11,8	20°	5	Nach Stehen über Nacht
13	Äther	18,0	18,5°	5	Mit Na im Aufsatz
14	Äther	13,2	19°	5	Ohne Na
15	Äther	13,3	22°	5	Mit Na_2SO_4, Na vorgetrocknet
16	Äther	13,1	—	5	Na_2SO_4 getrocknet
17	Äthyljodid	10,1	—	5	
18	Deutsches Terpentinöl	11,5	18,5°	10	

Dabei können Fehler entstehen durch die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit und durch teilweises Verdampfen der Flüssigkeit aus den Fäden während der Messung.

Die Tabelle VI gibt die Werte für die Zerreißfestigkeiten gemessen unter den Flüssigkeitsoberflächen. Außer den Flüssigkeiten der Tabelle I sind hier noch andere berücksichtigt. Ihre Vorbehandlung ist eine verschiedenartige. Frisch destilliert wurden: Anilin, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Äthyljodid und Chloroform, welches vorher mit Pottaschelösung und Wasser gewaschen und nach dem Vortrocknen mit Calciumchlorid mit wenig Phosphorpentoxyd nachgetrocknet war. Die anderen Flüssigkeiten wurden im reinsten Zustande verwendet. Dabei wurden als Trockenmittel Natriumsulfat oder metallisches Natrium zugesetzt, wie es im einzelnen aus Spalte 6 ersichtlich ist.

Man erkennt aus den Tabellen V und VI zunächst, wie sehr die Zerreißfestigkeiten auch bei Tränkung mit denselben Flüssigkeiten schwanken können, eine Erscheinung, die entweder auf wechselnden Feuchtigkeitsgehalt oder auf Verunreinigungen bzw. Zersetzung der Flüssigkeiten zurückzuführen ist. Auffällig ist besonders die durch Äther hervorgerufene Steigerung der Festigkeit (Tabelle VI, Nr. 13, 14, 15, 16). Da chemische Einwirkungen auf die Fasersubstanz unwahrscheinlich sind, werden dadurch offensichtlich diejenigen physikalischen Konstanten der Flüssigkeiten verändert, welche ihren Einfluß auf die Festigkeiten der Fasern bedingen.

c) Versuche mit Seide der Vereinigten Glanzstoffabriken Elberfeld.

Es wurde daher eine neue Versuchsreihe angestellt, bei der besonders sorgfältig auf Einhaltung vergleichbarer Versuchsbedingungen geachtet wurde.

Absolute Trockenheit des Probekörpers und der Flüssigkeit ist normalerweise nur äußerst schwierig oder gar nicht zu erreichen, da beim Einspannen in die Klemmen des Festigkeits-

prüfers während der ziemlich langen Einspanndauer (ca. 10 Minuten) von der Faser stets Wasserdampf aus der Luft adsorbiert wird, vorausgesetzt, daß man die Faser überhaupt absolut trocken bekommt. Außerdem löst die Flüssigkeit beim Eingießen in den Aufsatz Wasserdampf, was sich freilich schon eher durch eine passende Anordnung vermeiden lassen würde. Es zeigte sich, daß man bei Flüssigkeiten, welche mit Natrium absolut trockenbar sind, den Probekörper und die Flüssigkeit trocken zum Versuch zu bringen vermag einfach durch Einlegen von Natrium in den Aufsatz. Es wird dabei der Probekörper eingespannt, der Aufsatz mit der betreffenden vorgetrockneten Flüssigkeit beschickt und Natrium eingeworfen, welches man bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung einwirken läßt, wozu viele Stunden erforderlich sind. Bei dieser Arbeitsweise beansprucht die Durchmessung einer Versuchsserie für jede Flüssigkeit mehrere Tage, je nachdem wie viele Versuche bei der Einspannung oder durch vorzeitigen Bruch an den Klemmstellen oder durch Gleitung ausfallen und wiederholt werden müssen. Dafür, daß aber auf diese Weise auch die an den Kristallitoberflächen adsorbierten Wasserhüllen entfernt werden, sprechen die hohen Zerreißfestigkeiten, die mit Äther imbibierte Fasern zeigten (Nr. 13, Tabelle VI). Als Trockenmethode ist dies Verfahren wohl allgemein brauchbar, aber für diese Untersuchung nicht immer, weil nur ein kleiner Teil der benutzten Flüssigkeiten die Behandlung mit Natrium verträgt.

Wegen dieser Schwierigkeiten, unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß zu arbeiten, ließ man Spuren von Wasser zu und regelte ihr Maß durch Zusatz desselben neutralen Trockenmittels, nämlich frisch geglühten Natriumsulfates zur Flüssigkeit, in den Aufsatz nach dem Einspannen des Probekörpers. Die Flüssigkeit ließ man $^1/_4$—1 Stunde zur Durchtränkung der Fasern vor dem Zerreißen einwirken. Im übrigen wurden sie frisch destilliert (mit Ausnahme von Olivenöl, Glycerin und Formamid) und mit den in Spalte 2 bezeichneten Trockenmitteln vorgetrocknet. Es versteht sich, daß Verunreinigungen

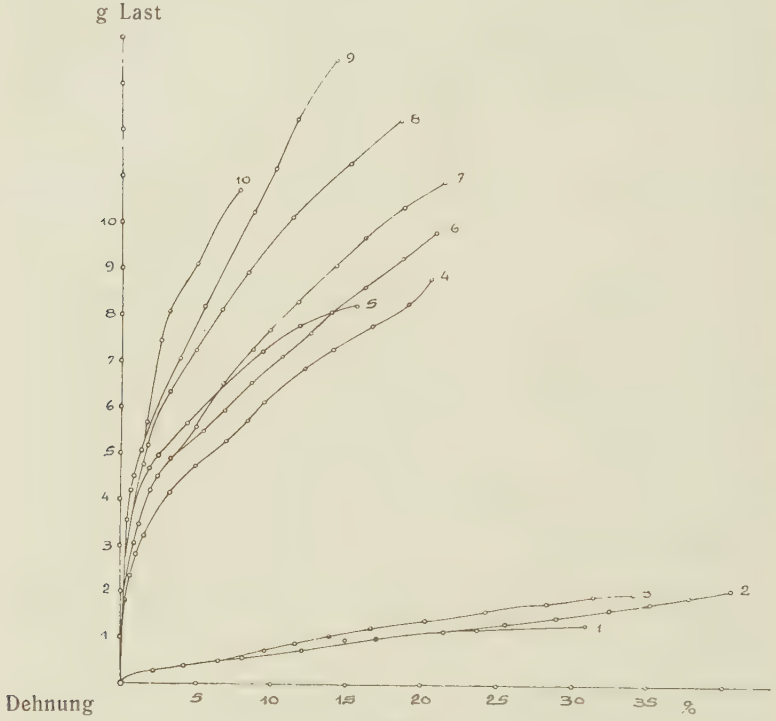
Tabelle VII.

Gereinigte Seide der Vereinigten Glanzstoffabriken Elberfeld, mittlere Einspannlänge ca. 1,8 cm, Belastungsgeschwindigkeit 10—12 g/min.; Messungen unter den Flüssigkeitsoberflächen.

Nr.	2	3 Gramm	4 ° C	5 Prozent relative Feuchtigkeit	6 Zahl der Messungen
1	Lufttrocken	9,6; 10,2	26 22	60 63	10 10
2	Destilliertes Wasser	4,6; 4,8	19 20	—	10 10
3	Chloroform (Na_2SO_4)	10,8	25	60	9
4	Aceton. purum (Na_2SO_4 getrocknet)	13,6	23	62	8
5	Aceton. purissimum (Na_2SO_4 getrocknet)	12,5	20	53	5
6	Äther Na_2SO_4, Na vorgetrocknet	13,5	22	67	7
7	Benzaldehyd an der Luft	8,1	21	75	6
8	Unter Benzaldehyd	10,6	—	—	5
9	Benzol (Na im Aufsatz)	11,6	—	—	5
10	Benzol (nur mit Na vorgetrocknet)	9,9	22	73	5
11	Benzol mit Na_2SO_4	11,2	—	—	5
12	Pyridin (KOH getrocknet)	9,9	20	50	5
13	Toluol (Na_2SO_4 getrocknet)	9,6	21	85	5
14	Olivenöl	10,6	25	52	9
15	Glycerin	6,6	24	44	5
16	Glycerin nach 4 Stunden an der Luft	5,6	—	—	5
17	Amylacetat (mit Na_2SO_4)	11,9	24	68	5
18	Formamid (an der Luft)	5,6	25	70	10
19	Formamid mit Na_2SO_4	5,9	—	—	7
20	Acetophenon (an der Luft)	8,6	20	70	10
21	Äthylalkohol	11,4	20	49	8

sorgfältigst vermieden wurden. In Spalte 3 der Tabelle VII sind die auf diese Weise gemessenen Bruchlasten wiedergegeben, in Spalte 4 die Temperaturen, in Spalte 5 die relativen

Luftfeuchtigkeiten. Vollständige Dehnungskurven wurden aufgenommen: in Luft (Tafel 5, Nr. 4, 5, 6, 7), in Wasser bei



Tafel 5.

Zimmertemperatur (Nr. 1 und 3), bei 80° (Tafel 5, Nr. 2) sowie unter Nitrobenzol (Tafel 5, Nr. 8, 9, 10).

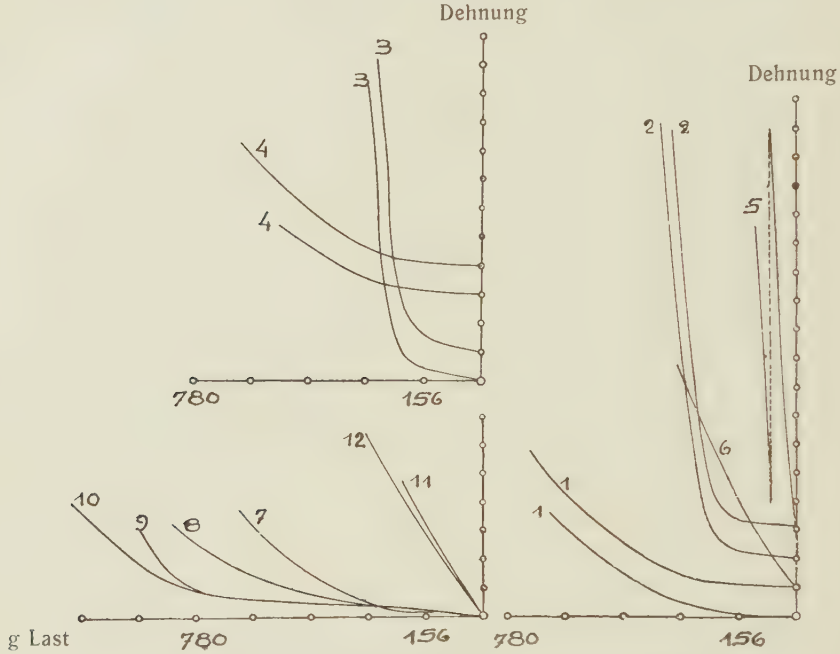
d) Versuche mit Cellophan.

Mit Filmstreifen aus Cellophan wurde unter Verwendung des Diagrammzeichners eine größere Reihe von Dehnungskurven aufgenommen. Es zeigte sich, daß die unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Dehnungskurven praktisch nur in ihrer Länge durch Schwankungen in der Bruchlast voneinander abweichen, wenn man für gleiche Belastungs-

geschwindigkeiten sorgt. Die Streuung ist viel geringer als die der Dehnungskurven von Einzelfäden (vgl. Tafel 5). Daher genügen wenige Kurven zur Charakterisierung. Die im folgenden wiedergegebenen sind Mittel aus wenigstens 2 Kurven. Auch die Vorbereitung der Messung nimmt nicht so viel Zeit in Anspruch, wie dies bei Einzelfäden der Fall ist. Die Streifen aus Cellophan hatten 50 mm freie Einspannlänge, 2 mm (bei der ersten Reihe 3 mm) Breite und eine Dicke von ca. 40 μ bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit. An den Klemmen waren sie zur Verhinderung von Quetschung mit Blättchen aus Fließpapier eingelegt. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug ca. 100 g/min. Es ist nicht möglich, die Dauer eines einzelnen Versuches, der etwa 2—3 Stunden in Anspruch nimmt, die zur Durchtränkung mit den Flüssigkeiten erforderlich sind (in einigen Fällen erfolgte eine noch längere Einwirkung), durch vorheriges Einlegen der Filmstreifen in die betreffende Flüssigkeit abzukürzen. Während des Einspannens werden dann wechselnde Mengen von Wasserdampf und Gasen adsorbiert, so daß keine reproduzierbaren Kurven zu erhalten sind. Wenn man an der Luft reißt, ist dies z. B. auch bei Tränkung mit Wasser nicht möglich (deswegen sollte man besonders auch die Naßfestigkeit von Einzelfasern und Zwirnen in der Praxis nicht an der Luft messen, wie es meist geschieht).

In der Tafel 6 sind einige Kurven für Cellophanfilmstreifen wiedergegeben, die an der Luft bei 65 % relativer Feuchtigkeit erhalten wurden. Die Kurven 1 und 2 stammen von Cellophan von 0,035 mm Dicke und Nr. 3 und 4 von etwa 0,02 mm Dicke. Bei Nr. 1 und 4 war das Cellophan parallel der Walzrichtung geschnitten, die deutlich an einer feinen Streifung zu erkennen ist, bei Nr. 2 und 3 senkrecht dazu. Man sieht hieraus, wie außerordentlich verschieden das mechanische Verhalten dieses Cellulosehydrates in den einzelnen Richtungen ist. Insbesondere ist die Naßfestigkeit senkrecht zur Walzrichtung (Tafel 6, Nr. 5) ganz minimal, die Dehnung dabei sehr groß, nämlich bis zu 100 % bezogen auf die Einspannlänge. Die Längsquellung beim Benetzen mit Wasser erreicht bis zu 10 %, während die

Längsquellung von Filmstreifen, die parallel der Walzrichtung geschnitten sind, sich nur auf 1—3 % beläuft, ähnlich wie es bei den Kunstfasern der Fall ist. Die Zahlen für die



1 Teil der Ordinate entspricht ca. 2 mm Dehnung.

Tafel 6.

Zunahme in der Dicke stehen auf Seite 59. Die Erklärung für dies Verhalten bietet sich in der Orientierung der Kristallite, welche durch die Walzung bei der Fabrikation hervorgerufen wird. Die Kurve Nr. 6 rührt her von Cellophan parallel der Walzrichtung geschnitten und unter Wasser gerissen.

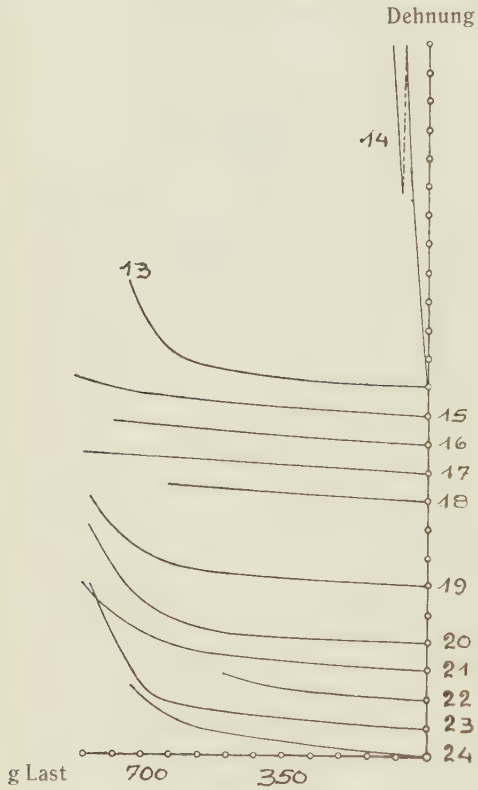
Es wurde schon erwähnt, daß das Cellophan durch den Reinigungsprozeß, der in einer Waschung mit Aceton und Wasser bestand, in seinem mechanischen Verhalten stark beeinflußt wird. Es erfolgt eine Kontraktion, die äußerlich in Kräuselung oder Wellung der zuerst glatten Filmstreifen zum Ausdruck kommt. Die Dehnungskurven gereinigten Cellophans

zeigen deutlich eine Verfestigung und eine Abnahme der Dehnung im lufttrockenen Zustande (Nr. 7, 8, 9, 10, Tafel 6); Kurve Nr. 7 ist noch einmal eine Dehnungskurve für ungereinigtes Cellophan, an der Luft aufgenommen; die Kurve 8 wurde einige Tage nach der Reinigung erhalten, die Kurven 9 und 10 nach 10 und 14 Tagen. Die Verfestigung schreitet erst allmählich fort. Die unter Wasser aufgenommenen Kurven 11 des gealterten Materials dagegen unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des nicht gealterten (Kurve 12).

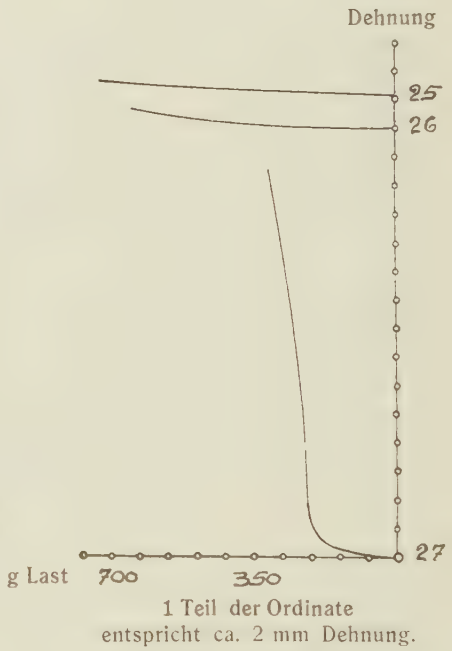
Besonders auffällig ist die Verfestigung bei Filmstreifen, die senkrecht zur Walzrichtung geschnitten wurden. Die steile Kurve Nr. 2 (Tafel 6) geht über in die weit flachere Kurve Nr. 13 (Tafel 7). Auch hier ist der Verlauf der Kurven unter Wasser (Nr. 14) praktisch derselbe wie bei unbehandeltem Material. Wegen der großen Unterschiede in der Trocken- und Naßfestigkeit, die in diesen Dehnungskurven zum Ausdruck kommen, war es besonders wünschenswert, zunächst einmal die Wirkung organischer Flüssigkeiten auf Cellophan, das senkrecht zur Walzrichtung geschnitten ist, zu untersuchen. Die Resultate sind in den Kurven Nr. 15 bis 27 der Tafeln 7a und 7b wiedergegeben. Die mittleren Bruchlasten und Bruchdehnungen waren in:

	Bruchlast g	Dehnung mm	Kurve Nr.
Äther	830	1,5	15
Aceton	700	1	16
Acetophenon	700	7	24
Methylalkohol	520	2	22 (27)
Äthylalkohol	820	1	17
Iso-Amylalkohol	650	0,5	18
Benzol	830	9	20
Toluol	820	6	21
Xylol	830	5	19
Anilin	680	2	25
Nitrobenzol	650	2	26
Tetrachlorkohlenstoff	810	11	23
An der Luft	ca. 670	7	13
In Wasser	140	37	14

Eine große Genauigkeit kann diesen Zahlen für Bruchlasten und Bruchdehnungen nicht zugeschrieben werden, weil nur 2—3 Einzelwerte ihnen zugrunde liegen. Es zeigen sich aber auch hier, wie bei den Kunstfasern, bestimmte Unterschiede in der Wirkung der Flüssigkeiten auf die Festigkeiten. Auf-



Tafel 7a.



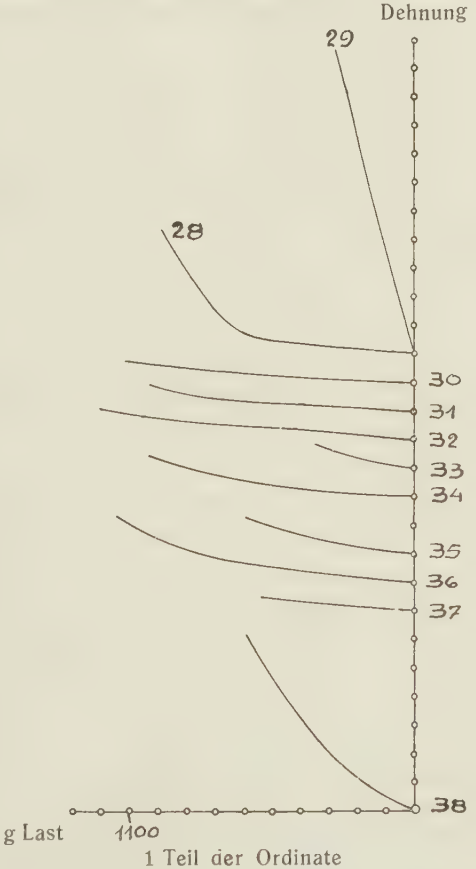
Tafel 7b.

fällig ist, daß bei einer großen Anzahl von Kurven der aufsteigende Teil, welcher die plastische Dehnung anzeigt, fehlt. Die Dehnung in lufttrockenem Zustande wird nur in wenigen Fällen erreicht. Schwierigkeiten macht die Aufnahme der Kurve für Methylalkohol wegen dessen stark hygroskopischen Verhaltens. Es genügt nicht, den über gebranntem Kalk unter

Feuchtigkeitsausschluß destillierten und über Natriumsulfat aufbewahrten Methylalkohol unter Zugabe von Natriumsulfat in den Aufsatz einzufüllen. Die Wasseraufnahme aus der Luft ist sehr kräftig und zeigt sich durch Schlierenbildung an. Schon nach etwa 10 Minuten ergibt Cellophan, das senkrecht zur Walzrichtung geschnitten ist, Kurven, die wie Nr. 27 verlaufen. Es wurde daher während der Imbibitionsdauer trockener Stickstoff auf die Oberfläche des Methylalkohols geblasen. Bei den späteren Versuchsreihen wurde eine Stickstoffatmosphäre auch bei den anderen Flüssigkeiten zum Schutze gegen Feuchtigkeitsaufnahme verwendet.

Versuche mit parallel der Walzrichtung geschnittenem Cellophan.

Das parallel der Walzrichtung geschnittene Cellophan zeigte im Prinzip dasselbe Verhalten. Durch den Alterungsvorgang war das Material so fest geworden, daß die Skala des Festigkeitsprüfers nicht mehr ausreichte und der Gewichtshebel höher belastet werden mußte. 100 Teile auf der Skala entsprachen danach 1540 g anstatt 1000 g normal. Die Breite der Filmstreifen betrug nur 2 mm. Die in Tafel 8 abgezeichneten



1 Teil der Ordinate entspricht 2 mm Dehnung.

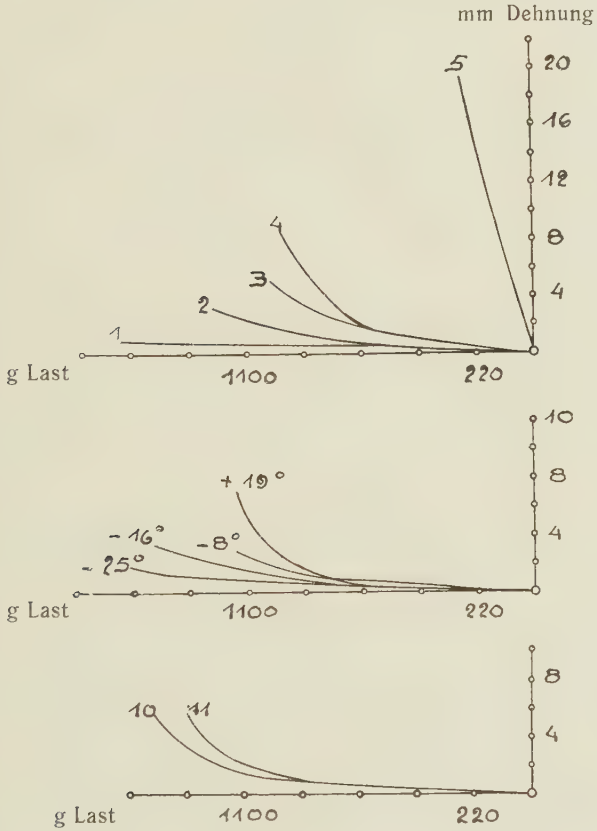
Tafel 8.

Dehnungskurven sind also maßstäblich mit den früheren nicht zu vergleichen. Die Dehnung ist in demselben Verhältnis vergrößert. Einspannlänge, Dicke und Belastungsgeschwindigkeit blieben dieselben. Die Kurve 28 wurde an lufttrockenem Material bei 60 % relativer Feuchtigkeit erhalten, die Kurve 29 unter Wasser. Es wurden mehr als 2 Dehnungskurven aufgenommen (die Anzahl steht in Spalte 4 der folgenden Tabelle). Dies war besonders nötig bei Tränkung mit Formamid und Glycerin wegen der geringen Bruchlasten, die unter diesen Flüssigkeiten gemessen wurden und die sehr von den anderen verschieden sind. Reproduzierbare Resultate sind nur bei Verwendung der reinsten Flüssigkeiten und sauberem Arbeiten, bei sorgfältiger Trocknung und unter trockener Atmosphäre zu erhalten. Kurve 38 stammt z. B. aus einer Kurvenschar, die unter Glycerin nach 30—60 Minuten Durchtränkungsdauer aufgenommen wurde, ohne daß eine trockene Atmosphäre vorgesehen war (vgl. dazu Kurve 35). Die Flüssigkeiten waren mit Natriumsulfat vorgetrocknet, mit Ausnahme von Pyridin, das mit Kaliumhydroxyd getrocknet war. Äther und Benzol waren vorher über Natrium destilliert. In den Aufsatz wurde während des Versuches stets frisch geglühtes Natriumsulfat gefüllt.

Die mittleren Bruchlasten beliefen sich bei Tränkung und Reißen

unter	auf g	Kurve Nr.	Anzahl
Äther	1220	32	7
Aceton	1080	30	5
Glycerin	730	35; 38	10
Formamid	460	33	6
Anilin	990	31	8
Pyridin	540	37	2
Benzol	1120	36	4
Tetrachlorkohlenstoff	945	34	2
Lufttrocken (60 % relative Feuchtigkeit)	960	28	3
Wasser	300	29	4

In Anbetracht der großen Empfindlichkeit gegen geringen Wasserzusatz ist von Interesse, welchen Verlauf die Dehnungskurven bei einem wechselnden Feuchtigkeitsgehalt der Luft



Tafel 9.

nehmen. In der Tafel 9 ist die Kurve 1 nach dreistündigem Durchleiten von trockenem Stickstoff durch den Aufsatz gewonnen,

Kurve 2 bei 48 % relativer Feuchtigkeit,
Kurve 3 bei 52 % relativer Feuchtigkeit,
Kurve 4 bei 60 % relativer Feuchtigkeit.

Die Kurve 5 (Wasser) ist noch einmal zum Vergleich eingetragen. Dabei wurden folgende Bruchlasten gemessen:

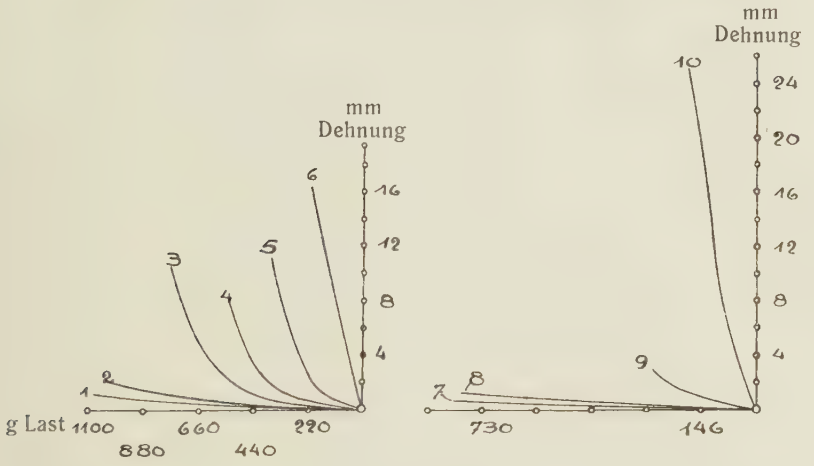
Im Stickstoffstrom	1530 g
Bei 48 % relativer Feuchtigkeit	1180 g
52 % relativer Feuchtigkeit	970 g
60 % relativer Feuchtigkeit	960 g.

Die Kurve des trockenen Cellophans zeigt bei kleiner Dehnung und großer Bruchfestigkeit eine große Ähnlichkeit mit vielen der unter organischen Flüssigkeiten erhaltenen, so daß man geneigt sein kann, anzunehmen, daß die Erhöhung der Festigkeit durch organische Flüssigkeiten lediglich auf ihrer Trockenwirkung beruht. Dies könnte aber nur zum Teil richtig sein, weil infolge des durch Natriumsulfat stets gleich gehaltenen Partialdruckes des Wassers in der Flüssigkeit[1] in diesem Falle immer ein gleichartiger Verlauf der Dehnungskurven, besonders aber gleiche Bruchlasten, zu erwarten wären. Es sind aber zweifellos systematische Unterschiede im Verlauf der Dehnungskurven, die auch in den Bruchlasten zum Ausdruck kommen, vorhanden (vgl. besonders Glycerin, Tafel 8, Nr. 35 und 38).

In Zusammenhang hiermit wurde der Einfluß von Wasserzusatz zu den organischen Flüssigkeiten auf den Verlauf der

[1] Es ist sicher, daß trotz gleichen Partialdruckes des Wassers in den Flüssigkeiten die wahre Konzentration des Wassers eine verschiedene ist, infolge der wechselnden Löslichkeit des Wassers in ihnen (wechselnde Attraktionskräfte zwischen Wasser- und Flüssigkeitsmolekeln) und Bildung komplexer Molekeln (Assoziation und Hydratation). Wenn dieser Umstand einen wesentlichen Einfluß hätte, so wäre zu erwarten, daß die Quellungen (und also auch die Dehnungen bei gleichen Belastungen) unter verschiedenen Flüssigkeiten sehr voneinander abweichen würden, weil ja von dem Probekörper wechselnde Mengen Wasser, bis zu einem neuen Gleichgewicht, aus den verschiedenen Medien absorbiert werden müßten. In Wirklichkeit sind aber — freilich mit einigen Ausnahmen — die Dehnungskurven unter den gleichmäßig vorgetrockneten organischen Flüssigkeiten flach und unterscheiden sich nur in den Bruchlasten. Eine verschieden große Wasseraufnahme hat also nicht stattgefunden. Das beweist eben, daß die Quellung mit dem Dampfdruck des Wassers eng zusammenhängt. Die Festigkeit dagegen zeigt offenbar nicht diesen einfachen Zusammenhang, sondern folgt einer anderen (vorläufig unbekannten) Gesetzmäßigkeit, die vielleicht irgend etwas mit dem noch unerklärten Einflusse der Oberflächenspannung zu tun hat (siehe Seite 59ff.).

Dehnungskurven und auf die Zerreißfestigkeiten untersucht. Die Dehnungskurven für Aceton / Wassergemische sind in Tafel 10 zusammengestellt. Das Cellophan war parallel der



Tafel 10.

Walzrichtung geschnitten. Die verschiedenen Kurven wurden bei folgenden Mischungsverhältnissen erhalten:

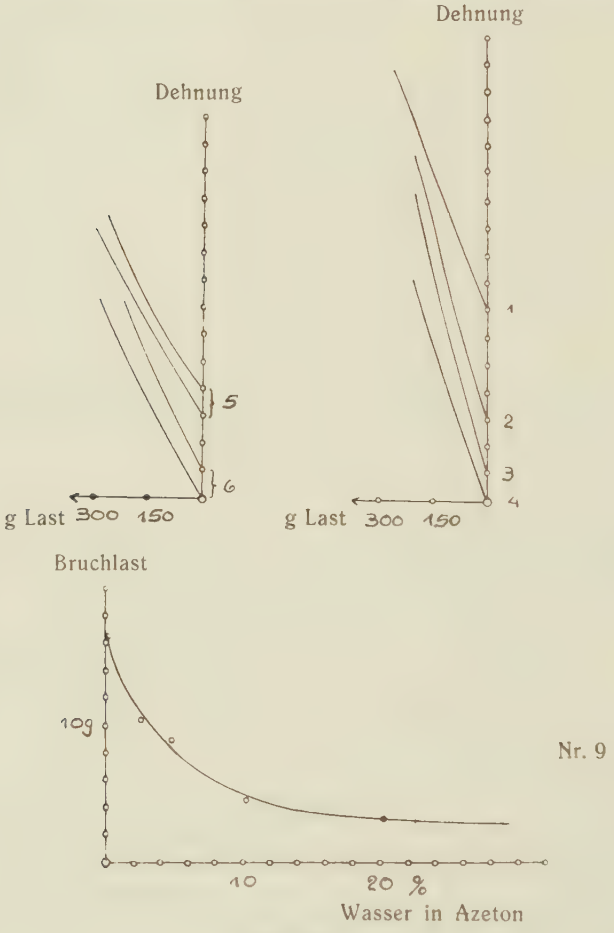
Kurve Nr. 1 unter Aceton (Na_2SO_4 getrocknet) . . . . 1080 g
„ „ 2 99 Volumenprozent Aceton, 1 % Wasser 1010 „
„ „ 3 95 „ „ 5 % „ 785 „
„ „ 4 94 „ „ 6 % „ 555 „
„ „ 5 92 „ „ 8 % „ 375 „
„ „ 6 unter Wasser

Über den Einfluß von Aceton / Wassergemischen auf die Zerreißfestigkeit von Seide der Vereinigten Glanzstoffabriken gibt die Kurve 9 auf umstehender Tafel 11 Auskunft.

Iso-Amylalkohol / Wassergemische ergaben an Cellophan, das senkrecht zur Walzrichtung geschnitten war, die Kurven Nr. 7—9 der Tafel 10:

Nr. 7 Amylalkohol mit Na_2SO_4 getrocknet
„ 8 mit 1 Volumenprozent Wasser . . . . . 800 g
„ 9 mit 4 Volumenprozent Wasser, das ist gesättigt 300 „
„ 10 unter Wasser.

Für die Erklärung des Vorganges der Festigkeitsänderungen von Kunstfasern durch organische Flüssigkeiten sind noch Versuche wichtig, die mit Flüssigkeiten bzw. mit Flüssigkeits-

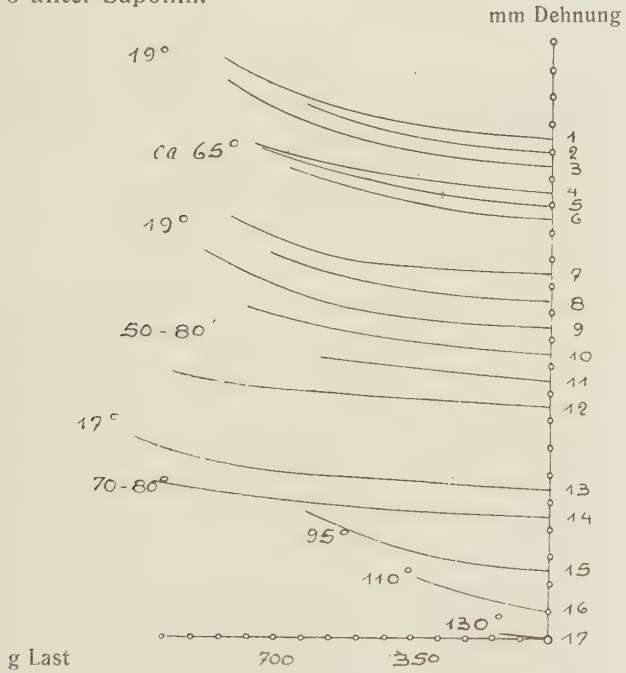


Nr. 9

Tafel 11.

gemischen niedriger Oberflächenspannung und solche, die mit Salzlösungen angestellt wurden. Lösungen von Saponin und Iso-Valeriansäure, die dazu Verwendung fanden, und ihr Einfluß auf Festigkeit und Dehnung sind schon im ersten Teil

besprochen (Seite 22/24, Tafel 1 und Tabelle IV, Nr. 5 und 6). Die Kurven der Tafel 11 wurden unter kalt gesättigten Lösungen (in Wasser von 19°) folgender Stoffe aufgenommen:
Nr. 1 unter Magnesiumsulfat-Lösung,
Nr. 2 unter Nickelsulfat,
Nr. 3 unter Mangansulfat,
Nr. 4 unter Formaldehyd (nach 15 Minuten Einwirkung bei 20°),
Nr. 5 unter Kochsalz,
Nr. 6 unter Saponin.



1 Teil der Ordinate entspricht ca. 2 mm Dehnung.

Tafel 12.

Wegen verschiedener Vorbehandlung des Materials sind dabei untereinander zu vergleichen die Kurven Nr. 1—4 und 5—6.

Ferner wurden zur Aufklärung der Wirkungsweise der Flüssigkeiten auf die Festigkeit Kurven bei verschiedener Temperatur aufgenommen. Diese sind in der Tafel 12 zu-

sammengestellt. Die Kurven 1—6 der Tafel wurden an 3 mm breiten Streifen aus Cellophan unter Nitrobenzol erhalten, und zwar die Kurven Nr. 1—3 bei 19°, Nr. 4—6 bei ca. 65°. Es ist ein sehr deutlicher Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Kurven festzustellen.

Bemerkenswerterweise ist dieser Einfluß etwas schwächer bei Verwendung gereinigten Cellophans (Kurven 7—12, Tafel 12, von denen Nr. 7—9 bei 19°, Nr. 10—12 im Bereich von 50 bis 80° aufgenommen wurden).

Der Einfluß der Temperatur auf reines und gealtertes Cellophan geht weiter aus den Kurven Nr. 13—17 hervor, die gleichfalls unter Nitrobenzol aufgenommen wurden. Offenbar beginnt bei etwa 80° die chemische Zersetzung des Materials. Das Anheizen des Aufsatzes erfordert etwa 1 Stunde. Eine einigermaßen gleichmäßige Temperaturverteilung ist nur durch Rühren, das durch Einblasen trockener Luft geschah, zu erreichen.

Schließlich folgen in Tafel 9 (Seite 53) einige Kurven, die bei tieferen Temperaturen an der Luft erhalten wurden. Das Cellophan war senkrecht zur Walzrichtung geschnitten. Die Messungen erfolgten bei etwa −25°, −16° und −8°. Aus technischen Gründen sind sie nicht sehr zuverlässig. Eine genauere Untersuchung wäre hinsichtlich der Charakterisierung des physikalischen Verhaltens von adsorbierten Häuten von Wasser oder anderen Flüssigkeiten oder Dämpfen von Interesse.

Die Kurven Nr. 10 und 11 auf Tafel 9 sind unter Toluol bei etwa −1° und bei +19° gewonnen.

e) Dickenmessungen.

Die Dickenmessungen wurden mit Hilfe eines Objektträgers aus Messing ausgeführt, der erlaubte, die Streifen senkrecht zur Ebene des Objektivs des Mikroskops aufzustellen. Durch Einsetzen in eine Glasschale mit ebenem Boden war es möglich, die Dicke unter den Flüssigkeiten zu ermitteln. Die Vergrößerung war etwa 240fach.

1. Cellophan parallel der Walzrichtung geschnitten (Mittel aus wenigstens 10 Einzelmessungen an verschiedenen Streifen):

Unter Wasser	54 μ und 55 μ	
An der Luft	40 μ	bei 48 % relativer Feuchtigkeit
	39 μ	bei 46 % relativer Feuchtigkeit
	40 μ	bei 50 % relativer Feuchtigkeit
Unter Aceton	38 μ	
Anilin	39 μ	
Tetrachlorkohlenstoff	42 μ	
Formamid	57 μ	nach 16 Stunden an der Luft
	46 μ	nach 20—30 Minuten.
Magnesiumsulfat (kalt gesättigt)	58 μ	
Nickelsulfat	59 μ	nach 30 Minuten.

2. Cellophan senkrecht zur Walzrichtung geschnitten:

An der Luft	38 μ
Unter Wasser	77 μ.

D. Auswertung der Versuchsergebnisse.

Wir finden als auffälligstes Ergebnis des experimentellen Teiles, daß durch organische Flüssigkeiten Änderungen in Zerreißfestigkeit und Dehnung von Gebilden aus Cellulosehydrat hervorgerufen werden, welche nicht durch ihren wechselnden Wassergehalt bedingt sein können, sondern offenbar ganz spezifisch sind[1]. Wenn man sich vorstellt, daß die mechanische Festigkeit der Faserstoffe durch „Restvalenzen" erzeugt wird, würde man mit einiger Wahrscheinlichkeit eine Abhängigkeit zwischen diesen Festigkeitsänderungen und chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten zu erwarten haben, in ähnlicher Weise, wie sie in einigen Fällen an Weichmachungsmitteln bei Cellulosenitraten gefunden worden ist[2]. Dem ist aber nicht so. Denn chemisch ähnliche Stoffe z. B. die Alkohole, von denen Methyl-, Äthyl, i-Amylalkohol ferner Glycerin Verwendung fanden, oder die Ketone (Aceton, Acetophenon, Benzophenon und Campher) bewirken keine typischen Änderungen

[1] Vgl. Fußnote Seite 54.

[2] R. O. Herzog, A. Hildesheimer, F. Medicus, Zeitschr. f. angew. Chem. **34**, 57ff.

im mechanischen Verhalten des untersuchten Materials, obwohl bei gleichen Belastungen die Dehnungen und nach bekannten Zusammenhängen[1] wohl auch die Quellungen bei den meisten von ihnen sich nicht merklich unterscheiden. Wenn die chemischen Eigenschaften maßgebend wären, dürften auch durch geringen Wasserzusatz kaum derartig große Änderungen in Festigkeit und Dehnung auftreten, wie sie bei Aceton/Wasser, Methylalkohol/Wasser, Iso-Amylalkohol/Wasser genauer beobachtet wurden.

Es müssen also die physikalischen Eigenschaften überwiegen. Von diesen kommt die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten deswegen in erster Linie in Betracht, weil es sicher ist, daß elektrische Erscheinungen in der Faser eine große Rolle spielen. Dafür sprechen folgende Gründe: Erstens ergibt sich aus der Coehnschen Regel, nach welcher bei der Reibung zweier Stoffe mit verschiedener Dielektrizitätskonstante Elektrizität auftritt, die Entstehung von Reibungselektrizität in der Faser bei mechanischer Beanspruchung. Denn im Verlaufe der damit verbundenen Dehnung erfolgt eine Gleitung der Bausteine der Faser, der Kristallite, an den stets vorhandenen Verunreinigungen oder auch an den Imbibitionsmitteln, welche Reibungselekrizität hervorrufen wird. Zweitens verlangt die Beobachtung von Joule[2], daß Faserstoffe während einer mechanischen Beanspruchung sich abkühlen, die Bildung des der Wärmetönung entsprechenden Energieäquivalents. Nun ist keine Änderung der kristallinen Struktur der Faserstoffe bei mechanischer Beanspruchung zu erwarten, mit welcher der Jouleeffekt beim Kautschuk erklärt wird. Ebensowenig ist eine Deformation des Gitters der Cellulosekristallite wahrscheinlich, weil die Gitterenergie vermutlich außerordentlich viel größer ist als die bei der Dehnung angelegten mechanischen Kräfte. Man wird also auch hieraus auf die Bildung elektrischer Felder, die außerhalb der Kristallite zwischen diesen bzw. den Begleitsubstanzen des Faserstoffes sich bilden, schließen dürfen und das Wärmeäquivalent in ihnen suchen.

[1] Vgl. z. B. W. Weltzien, Melliands Textilberichte 1926, 358.
[2] Joules Scientific Papers, London 1884, 405f.

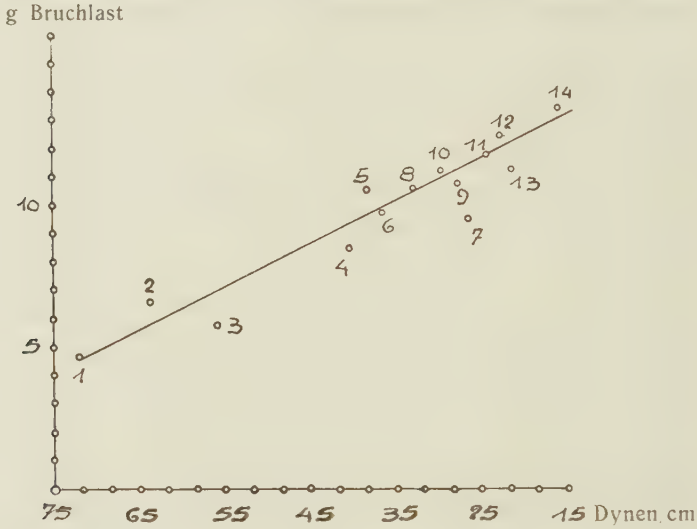
Es wäre mithin eine Abhängigkeit zwischen der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten, der durch sie bewirkten Quellung, d. h. der Änderung des Abstandes der Kristallite — nämlich der Träger der Ladungen — und den Festigkeitsänderungen zu erwarten. Unter der Voraussetzung, daß die Größe der Ladungen bei Benutzung verschiedener Flüssigkeiten sich nicht ändert bzw. daß unter sonst gleichen Umständen (gleichen Dehnungen und Belastungen, gleicher Belastungsgeschwindigkeit) gleich große Ladungen entstehen, würde dann die Geltung des Coulombschen Gesetzes in Berücksichtigung zu ziehen sein. Die Prüfung zeigt, daß dies bei weitem nicht der Fall ist.

Erklärt man nach dem vorhergehenden die Festigkeitsänderungen (F) rein elektrisch, dann würde sein

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon},$$

wobei e_1 und e_2 in üblicher Weise die Ladungen und ε die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit bedeutet, während sich r aus der Quellungszunahme ergibt (die Quellung in der Längsachse, welche ganz minimal ca. 1—3 % ist, wäre zu vernachlässigen). Sieht man von der Quellung ab, so würde unter den vorgenannten vereinfachenden Annahmen die Festigkeitsänderung umgekehrt proportional den Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten sein, d. h. bezogen auf die Trockenfestigkeit müßte die Festigkeitsabnahme bei Wasser etwa 80 betragen, bei Nitrobenzol etwa 36, bei Äthylalkohol etwa 26, bei Glycerin etwa 25, bei Aceton etwa 20, bei Anilin etwa 7, bei Äther etwa 4. Unter Berücksichtigung der Quellung in Wasser und Glycerin würde sich noch eine weit höhere Festigkeitsabnahme berechnen. In Wirklichkeit sind, wie die Tabellen zeigen, die gefundenen Festigkeitsänderungen viel geringer und stehen in einem ganz anderen Verhältnis zueinander. Obwohl die Vorgänge in der Faser sicher komplizierter sind, als hier vereinfacht angenommen wurde, so wäre doch wohl eine bessere Übereinstimmung zu erwarten, wenn diese Kräfte überhaupt irgend beträchtlich die Faserfestigkeit beeinflussen.

Indessen zeigte sich, daß man die Beobachtungen verhältnismäßig gut in Beziehung zur Oberflächenspannung der Flüssigkeiten darstellen kann. Übersichtlich wird dies, wenn man in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten in Dynen cm als Abszisse und die zugehörigen Bruchlasten etwa als Ordinaten aufträgt (Tafel 13 und Tabelle VII)[1]. In Anbetracht der mannigfaltigen



Tafel 13.

[1] Nr. 1 Wasser . . . . . 72,5 Dynen/cm
„ 2 Glycerin . . . . . 64,6 „ „
„ 3 Formamid . . . . . 56,0 „ „
„ 4 Acetophenon . . . . . 40,2 „ „
„ 5 Benzaldehyd . . . . . 39,1 „ „
„ 6 Pyridin . . . . . 36,6 „ „
„ 7 Toluol . . . . . 27,4 „ „
„ 8 Olivenöl . . . . . 33,0 „ „
„ 9 Chloroform . . . . . 27,9 „ „
„ 10 Benzol . . . . . 29,8 „ „
„ 11 Amylacetat . . . . . 22,0 „ „
„ 12 Aceton . . . . . 23,2 „ „
„ 13 Äthylalkohol . . . . . 22,0 „ „
„ 14 Äther . . . . . 16,5 „ „
(Lufttrocken . . . . . ca. 10 g)

Faktoren, welche jedenfalls auf das mechanische Verhalten Einfluß haben — z. B. der Teilchengröße und Teilchengestalt, der Reibung, der Quellung und der Aggregations- und elektrischen Kräfte — kann nicht wundernehmen, daß eine strikte lineare Abhängigkeit zwischen Oberflächenspannung und Festigkeitsänderungen nicht gewahrt ist. Hinzu kommen die schon erwähnten Schwierigkeiten bei der Messung, welche im absoluten Feuchtigkeitsausschluß und der Vermeidung von Verunreinigungen sich bieten und welche es mit sich bringen, daß die Meßgenauigkeit kaum $\pm$ 0,5g übersteigt. Wir sehen in der Tafel 13, daß zweifelsfrei die Flüssigkeit mit der größten Oberflächenspannung, Wasser, die geringste Festigkeit verursacht (4,5 g), während Äthyläther, der die kleinste Oberflächenspannung besitzt, die größte Festigkeitssteigerung bewirkt (14 g; es wurde schon darauf hingewiesen, wie sehr es dabei auf Trockenheit ankommt). Dazwischen liegen die Festigkeiten, welche durch andere Flüssigkeiten hervorgerufen werden, etwa in der Reihenfolge ihrer Oberflächenspannungen, aber mit starken Streuungen.

Es ist dies ein nicht völlig befriedigender Versuch zur Deutung der Beobachtungen, der zu seiner sicheren Begründung noch einen Ausbau der experimentellen Unterlagen erfordert. Von den Versuchen, die zu diesem Zwecke bereits unternommen wurden, ist die Prüfung der Abhängigkeit des Verlaufes der Dehnungskurven von Cellophan von der Temperatur zu nennen, welche besonders unter Nitrobenzol beobachtet wurde. Es ist auf der auf Seite 57 besprochenen Tafel 12 gezeigt, daß mit steigender Temperatur eine Verflachung der Dehnungskurve auftritt. Ein flacherer Verlauf der Dehnungskurve entspricht gewöhnlich einer höheren Bruchfestigkeit. Aber eine Festigkeitserhöhung ist bei heißem Nitrobenzol nicht festzustellen, obwohl sie nach dem Vorstehenden zu erwarten wäre, da die Oberflächenspannung des Nitrobenzols sich verkleinert (von etwa 41 Dynen/cm bei 20° auf etwa 35 Dynen/cm bei 80°). Andererseits läßt sich die Verminderung der Reißfestigkeit dadurch erklären, daß mit steigender Temperatur eine chemische Zer-

setzung des Cellulosehydrates erfolgt (vgl. dazu Tafel 12, Nr. 14, 15, 16, 17). Unter diesen Umständen bestätigt also der flachere Verlauf der Dehnungskurven unter heißem Nitrobenzol die Vermutung, daß die Oberflächenspannung wesentlich maßgebend für die Festigkeitsänderungen ist.

Es wurde ferner untersucht, ob eine Verminderung der Oberflächenspannung des Wassers durch kapillaraktive Substanzen gleichzeitig eine Festigkeitssteigerung bewirkt. Diese auf Seite 22/24 besprochenen Versuche mit Iso-Valeriansäure, Saponin u. a. fielen negativ aus. Sie können die hier gestellte Frage nicht entscheiden, weil es möglich — und nach dem Versuchsausgang sogar sehr wahrscheinlich — ist, daß an den Grenzflächen Cellulosehydrat/Flüssigkeit infolge der kolloidchemischen Eigenschaften des Cellulosehydrates Konzentrationsänderung stattfindet in der Richtung, daß der kapillaraktive Stoff nicht gleichmäßig an die Faserkristallite und vielleicht nicht einmal in die Kapillaren der Faser gelangt. Abgesehen von den Konzentrationsänderungen, welche kapillaraktive Lösungen an Grenzflächen mit anderen Medien erleiden können (vgl. z. B. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1923, S. 64ff., 124ff., 207, 289), ist es möglich, daß diese Stoffe wegen der Größe ihrer Molekel nicht in das Material hineinzudiffundieren vermögen. Zudem werden wegen des stark hydrophilen Charakters des Cellulosehydrates die Restvalenzen vorzugsweise mit Wasser abgesättigt werden, so daß eine Adsorption anderer Stoffe nicht mehr stattfinden kann.

Jedenfalls bedingen, wie die vorstehenden Betrachtungen zeigen, die physikalischen Eigenschaften die Änderungen in der Zerreißfestigkeit und Dehnung. Es drängt sich in diesem Zusammenhange die Frage danach auf, welche Rolle den Inkrusten oder „Kittsubstanzen" — worunter man bekanntlich die Begleitstoffe[1] versteht, die in wechselnden Mengen bis zu einigen Prozenten in natürlichen Faserstoffen vorkommen — zuzuschreiben ist. Wenn es richtig ist, daß die Faserkristallite

[1] Gerbstoffe, Pektine, Proteine, Harze; siehe F. König und Rump, Chemie und Struktur der Pflanzenzellenmembran, Berlin, 1914.

darin eingebettet sind — ähnlich wie in den Flüssigkeiten — darf man annehmen, daß sie mit größter Wahrscheinlichkeit direkt auf das mechanische Verhalten der Faser einwirken, und zwar ohne daß eine chemische Verbindung zwischen Cellulose und Kittsubstanz vorhanden zu sein braucht. Ihre besondere Wirkung besteht wohl darin, daß sie die Kristallite gegen Zutritt von Wasser zu schützen vermögen, worin sie sich von den organischen Flüssigkeiten unterscheiden, die durch Wasser leicht von den Kristallen wieder verdrängt werden. Die Kittsubstanzen müssen also sehr fest an der hydrophilen Cellulose haften — vielleicht durch Adsorption oder Bildung von Additionsverbindungen — so daß sie den kolloidchemischen Charakter der Cellulose völlig ändern[1].

Die chemische Verbindung zwischen Cellulose und Kittsubstanz scheint deswegen unwahrscheinlich, weil ältere Erfahrungen sowie die Ergebnisse des chemischen Teiles dieser Arbeit zeigen, daß bereits eine geringfügige Zersetzung der Fasersubstanz, sei sie mit einem Abbau (Bildung von Oxy- oder Hydrocellulose), sei sie mit einer Umwandlung verbunden (Nitrierung oder Acetylierung) eine Faserschwächung hervorruft; d. h. eine geringfügige Verunreinigung des Fasermaterials (hier durch Cellulosederivate) ist nachteilig für die Festigkeit, obwohl das Aussehen der Faser sonst nicht verändert wird[2].

Es ergibt sich daraus die praktische Forderung, bei Kunstfasern das Material chemisch möglichst einheitlich zu machen.

---

[1] In dem Rahmen dieser Betrachtungen sind die Arbeiten über Kautschukquellung interessant, welche einen Zusammenhang zwischen der Dehnungskurve des Quellungsmittels und der Größe der Quellung erwiesen haben. Es machen sich dabei chemische Einflüsse stark geltend. Wo. Ostwald, Kolloidzeitschrift **29**, 100—105 (1921); Leblanc und Kröger, ebenda **33**, 168—176 (1923). — Die Viskosität der Flüssigkeiten ist nur bei großer Belastungsgeschwindigkeit und bei Zwirnen von Einfluß auf die Festigkeit. Z. B. wurde dann bei einem Zwirn aus Viskose durch Glycerin keine Festigkeitsminderung gegenüber dem lufttrockenen Zustand gefunden, obwohl eine sehr starke Festigkeitsabnahme bei geringer Belastungsgeschwindigkeit festzustellen ist.

[2] Zu dieser sehr interessanten Frage wird noch eine besondere eingehende Untersuchung erfolgen.

Ferner zeigen die Ergebnisse der Arbeit, daß es im Prinzip möglich sein muß, Substanzen aufzufinden, welche die Naßfestigkeit von Kunstfasern erhöhen, vorausgesetzt, daß es gelingt, sie so in die Faser zu bringen, daß sie die Kristallite gegen Wasser schützen. Das hierzu in dieser Arbeit angewandte Trockenverfahren reicht dazu nicht aus.

E. Zusammenfassung.

1. Das Problem der Erhöhung der Naßfestigkeit von Kunstfasern aus Cellulosehydrat mittels einer chemischen Nachbehandlung bzw. durch Einlagerung anderer Substanzen in die Faser wurde in systematischer Weise der Untersuchung unterzogen. Dies geschah durch Tränkung der Faser mit organischen Flüssigkeiten und durch Messung der Änderung der Festigkeit bzw. der Dehnungskurven, welche infolge davon auftreten. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse konnte nach Ausführung der Messungen unter den Oberflächen der reinen und gleichmäßig trockenen Flüssigkeiten erreicht werden. Durch die verschiedenen Flüssigkeiten werden Festigkeitsänderungen hervorgerufen, deren Maß für jede einzelne Flüssigkeit charakteristisch ist, und zwar ist die Festigkeit stets höher als diejenige unter Wasser oder unter Elektrolytlösungen, bei den meisten Flüssigkeiten auch höher als die Festigkeiten in lufttrockenem Zustande bei normalem Feuchtigkeitsgehalt. Mit einer Festigkeitserhöhung läuft eine Minderung der Dehnung parallel. Daß diese Festigkeitsänderungen aber nicht etwa eine Folge der verschieden starken Trockenwirkung der organischen Flüssigkeiten sind, wurde durch Herstellung desselben Wasserdampfpartialdruckes vermittels desselben Trockenmittels (Natriumsulfat) und durch Messung unter trockener Atmosphäre wahrscheinlich gemacht. Die Quellung des Cellulosehydrates in den organischen Flüssigkeiten ist geringer als die in Wasser. Durch Zusatz minimaler Mengen von Wasser zu den organischen Flüssigkeiten erniedrigt sich die Festigkeit sehr stark, bis zur normalen Festigkeit unter Wasser.

2. Die gefundenen Ergebnisse zeigen, daß nicht die chemische Natur der Imbibierungsmittel die Festigkeitsänderungen bedingt (im Gegensatz zu den Weichmachungsmitteln bei Acetyl- und Nitrocellulose), sondern daß ihre physikalischen Eigenschaften dafür maßgebend sind. Indessen gelang es nicht, auf Grund der bisherigen Resultate exakt formulierbare gesetzmäßige Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten der Flüssigkeiten und Festigkeitsänderungen mit Bestimmtheit nachzuweisen. Am ehesten folgt der Abfall der Festigkeitsänderungen den Oberflächenspannungen der Imbibierungsmittel, und zwar verursacht — soweit beobachtet werden konnte — die Flüssigkeit mit der kleinsten Oberflächenspannung, Äther, die größte Festigkeit, umgekehrt die Flüssigkeit mit der größten Oberflächen Spannung, Wasser, die geringste Festigkeit. Dazwischen liegen die Festigkeiten, welche durch Tränkung mit anderen Flüssigkeiten hervorgerufen werden, etwa in der Reihenfolge ihrer Oberflächenspannungen. Durch Zusatz kapillaraktiver Stoffe zum Wasser, also durch Verminderung der Oberflächenspannung, konnte aber keine Festigkeitserhöhung bewirkt werden — eine Erscheinung, die einigermaßen plausibel erklärt werden kann. Dagegen bewirkte Erhöhung der Temperatur flacheren Verlauf der Dehnungskurven, was dafür spricht, daß die Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten das Maß der Festigkeitsänderungen beeinflussen.

3. Aus den Versuchen mit organischen Flüssigkeiten ist abzuleiten, daß auch feste Substanzen bei ihrer Einlagerung in die Faser weniger durch ihre chemischen Eigenschaften auf die Widerstandsfähigkeit Einfluß üben (außer wenn sie unmittelbar chemisch eingreifen) als vielmehr durch ihre physikalischen, insbesondere durch ihre Fähigkeit, die Cellulosekristallite gegen den Zutritt von Wasser zu schützen; ferner, daß sie eine solche Schutzwirkung nur bei absoluter Trockenheit während ihrer Einlagerung werden entfalten können.

4. Es wurde ein neues Trockenverfahren für Faserstoffe angewendet, welches in der Benutzung von Alkalimetall unter Äther besteht, und die Wirkung einer Anzahl von Substanzen, darunter

von Wachsen und trocknenden Ölen, auf die Zerreißfestigkeiten untersucht.

5. Desgleichen wurden die Änderungen der Naßfestigkeit, welche durch eine chemische Behandlungsweise auftreten, z. B. durch Einlagerung von Furfurolharz, durch die Einwirkung von Aldehyden u. a. gemessen, ohne daß ein praktischer Erfolg erzielt werden konnte.

6. Im Anschluß hieran wurden Untersuchungen über Bildung von Celluloseacetalen, sowie über ein Verätherungsverfahren für Cellulose durch Anwendung von Diazomethan ausgeführt.

7. Zur Ausführung der Messung unter den Flüssigkeitsoberflächen wurde eine besondere Vorrichtung entwickelt, die ganz allgemeiner Anwendung zur Bestimmung der Naßfestigkeiten von Faserstoffen fähig ist. Die Technik dieser Untersuchungen wurde durch Benutzung von Filmstreifen aus Cellulosehydrat (Cellophan) wesentlich gefördert.

8. In technischer Beziehung sind die Folgerungen interessant, daß zur Erzielung mechanisch widerstandsfähiger Gebilde die Fasersubstanz chemisch möglichst einheitlich gemacht werden muß; ferner, daß es prinzipiell möglich ist, Stoffe aufzufinden, welche als Kittstoffe wirkend die Naßfestigkeit von Kunstfasern aus Cellulosehydrat erhöhen.

9. Beiläufig beobachtet wurde, daß sich Nitrocellulose in geringen Mengen in Viskose auflöst. Es findet dabei zweifellos Verseifung statt, vielleicht spielen auch kolloidchemische Vorgänge eine Rolle. Von Interesse wäre eine genauere Untersuchung auch vom technischen Standpunkte insofern, als eine Anreicherung der Viskosespinnlösung an Cellulose dadurch ermöglicht wird und als zugleich mit einer Abkürzung des Reifeprozesses eine Entschwefelung wahrscheinlich einhergeht.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1925/26 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg begonnen; sie wurde vom Februar 1926 ab im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem fortgeführt und im April 1927 beendigt.

Herrn Prof. R. O. Herzog

in Dahlem und Herrn Prof. A. Thiel in Marburg möchte ich auch an dieser Stelle für die bereitwillige Förderung und für mannigfache Anregungen herzlich danken.

Lebenslauf.

Am 27. September 1899 wurde ich, Werner Robert Konrad Eugen Lüdke, als Sohn des Kaufmanns und Fabrikbesitzers August Lüdke und seiner Frau Martha geb. Lüdke in Stettin geboren. Ich besuchte das Schiller-Realgymnasium daselbst von der Nona an — mit einer einjährigen Unterbrechung, die durch meinen Eintritt in das Königlich Preußische Kadettenkorps verursacht wurde — und bestand dort (in Stettin) Ostern 1920 die Reifeprüfung. Vom Sommersemester 1920 bis Sommersemester 1921 studierte ich in Greifswald, von da an bis Wintersemester 1925/26 in Marburg hauptsächlich Chemie, Physik, physikalische Chemie und Volkswirtschaftslehre. Im Wintersemester 1923 bestand ich das erste, im Winter 1925 das zweite Verbandsexamen, verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie. Während der Ausführung der vorliegenden Arbeit war ich Hörer an der Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: In Greifswald: Geisler, Hausdorff, Jaekel, Klinghardt, Meisenheimer, Müller, Nacken, Seeliger, Sieverts, Stark. In Marburg: v. Auwers, Köppe, Krollpfeiffer, Nordhausen, Schaefer, Strecker, Stuchtey, Thiel, Troeltsch, Ziegler. Ihnen allen bin ich für die vielseitigen Anregungen, die ich durch ihren Unterricht empfing, zu dauerndem Dank verpflichtet.